



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

135,61

Bound

SEP 19 1907



Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

JOHN AMORY LOWELL,

(Class of 1815).

This fund is \$20,000, and of its income three quarters
shall be spent for books and one quarter
be added to the principal.

SCIENCE CENTER LIBRARY







CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

78. JAHRGANG (5. FOLGE. 11. JAHRGANG) 1907. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. E. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. —
DR. C. BRAHM IN CHARLOTTENBURG. — DR. O. BRILL IN LONDON. — PROF. DR. M.
DITTRICH IN HEIDELBERG. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD
IN LEIPZIG. — DR. A. FRANZ IN PANKOW B/BERLIN. — DR. A. GEITZ IN MÜNCHEN. —
DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. F. HAHN IN BERLIN. — PROF. J. HAZARD
IN LEIPZIG. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. F. HÖNIGSBERGER IN
BERLIN. — DR. R. LEIMBACH IN KARLSRUHE. — PROF. DR. W. LÖB IN BERLIN. —
DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. —
DR. J. MEISENHEIMER IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN FRIEDENAU. — PROF.
DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — GEH. REG.-RAT
DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH
IN CÖTHEN. — PROF. W. A. ROTH IN GREIFSWALD. — DR. J. RÜHLE IN STETTIN. —
GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN FRIEDENAU. — DR. O. SACKUR IN BRESLAU. —
DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. H.
VOLLAND IN BIEBRICH A/RH. — DR. JAN V. ZAWIDZKI IN RIGA.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: DR. IGNAZ BLOCH.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTSÜBERSICHT,
AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZUHTAFEL FÜR 1907. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1907.

1290
6-2

SCIENCE CENTER LIBRARY

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	1005
„ 2—	81	„ 15—	1085
„ 3—	145	„ 16—	1165
„ 4—	201	„ 17—	1233
„ 5—	317	„ 18—	1297
„ 6—	385	„ 19—	1373
„ 7—	441	„ 20—	1477
„ 8—	521	„ 21—	1521
„ 9—	601	„ 22—	1561
„ 10—	685	„ 23—	1609
„ 11—	781	„ 24—	1657
„ 12—	861	„ 25—	1717
„ 13—	921	„ 26—	1765

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

78. JAHRGANG (5. FOLGE. 11. JAHRGANG) 1907. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ.
SEITE 1—1004.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1907.

135.61

chem Lab

JUN 26 1907

Systematisches Register.

I. Apparate.

Aluminiumtrichter (Pessler) 81. — Dest. u. Trocknen im Vakuum mit Hilfe von tiefen Temp. (d'Arsonval u. Bordas) 81. — Brenneraufsätze zur Erzielung von mehrteiligen Flammen (Lendrich) 81. — Wägegäser (Guttmann) 201. — Trockenröhrchen (Schilling) 201. — Manometer zur Best. kleiner Gasdrucke (Hering) 201. — Registrierendes elektr. für graph. Aufzeichnung v. Fiebertemp. verwendbares Widerstandsgalvanometer (Bruger) 202. — Zentrifuge (Körner) 317. — App. f. Mikrophotographie (Lenz) 317. — Holzhüllungen f. Porzellanreischalen (Fritsch) 317. — App. für Auflösung u. Verdampfung zur Trockene (Zenghelis) 317. — Bürettenanordnung (Pannerts) 318. — Platinbrenner (Grünebaum & Scheuner) 489*. — Gasentwicklungsapp. (Steiger) 521; (Burger u. Neufeld) 521. — Luftpumpe (Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf) 522. — Toluolregler; Schüttelvorrichtung für Thermostaten (Lundén u. Tate) 522. — Zuschmelzen von Reagensgläsern etc. Raikow) 522. — Kompensationsmikromanometer (Roberts) 528. — Schüttelapparate (Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf) 601. — Liebig'scher Kühler (Ellis) 601. — Quecksilberluftpumpe (Bodenburg) 601; (Bentell) 917*; (v. Reden) 921. — App. zur H_2S -Darstellung (Ranwes) 608. — Heberpipette (Reiff) 781. — Destillationsaufsatz für N-Bestimmungen (Bloch) 781. — Spektrallampen (Beckmann) 782. — Gasentwicklungsapp. (Truffi) 782. — Spiegelkondensor zur Sichtbarmachung v. ultramikroskopischen Teilchen (Rei-

chert) 784. — Demonstrationstisch für gefärbte Flammen (Beckmann) 784. — Anordnung der Selenzelle (Reinganum) 784. — App. zum Krystallisieren u. Filtrieren in indifferenten Gasen (Steinkopf) 784. — Quecksilbergasometer (Gundelach) 784. — Ablesevorrichtung für Büretten etc. (Brendler) 917*. — Gummistopfen (Göckel) 919*. — Filter-Füllapp. (Wasmer) 921. — Ablesevorrichtung f. Thermometer etc. (Zeller) 921. — App. zur Darst. von O für die organ. Analyse (Seyewetz u. Poizat) 922. — Waschapp. für Filterndd. (Machan u. Neumayer) 1005; (Raikow) 1006. — Sublimationsapp. (Skworsow) 1005. — App. zum Messen der Zusammendrückbarkeit von W. (Grimsehl) 1006. — Vorrichtung zum Füllen von Flaschen aus Ballons (Hughes u. Barrow) 1085. — Versuchsanordnung zur Synthese von HCl und W. (Müller) 1086. — Konstanz von Thermoelementen (White) 1086. — Fettextraktionsapp. (Fraps) 1086. — App. z. Elektrolyse von HCl (Brownlee) 1165. — Absorptionsapp. (Pfyl) 1165. — Temperaturmessungen im Quecksilberlichtbogen der Quarzlampe (Küch und Retschinsky) 1166. — App. zur Darst. von CO_2 für die N-Best. in organ. Verb. (Young u. Candwell) 1288. — Färben von Flammen (Beckmann) 1288. — Induktorium mit Vorschaltwiderstand für Leitfähigkeitsbest. (Wissenschaftl. Institut für Laboratoriumsbedarf) 1288. — App. zur Schmelzpunktest. (Thiele) 1288. — Analyt. Verwendung von Ni-Tiegeln; Nickelruß (Kržizan) 1297. — App. mit Rührer

zum Behandeln von Fl. mit Gasen beim Kp. (Gebhard) 1297. — Aufschleißkolben für stoßende Substanzen (Mastbaum) 1297. — Kühler (Kobe & Co.) 1297. — Abgekürztes Vakuummeter mit wiederherstellbarer Leere (Ubbelohde) 1085. 1298. — Quarzglaswiderstandsthermometer bis 900° (Haagn) 1298. — Extraktionsapp. (Docters van Leeuwen) 1298. — Kompressions-Vakuummeter (Reiff) 1298. — Temperaturregelung (Villiers) 1873. — Kohletiegel für pyroelektr. Verss. (Müller) 1873. — Wasserverteilungsapp. (Wagner) 1873. — Säureheber (Grzeschik) 1873. — Schmelzpunktbest. (Dobrosserdow) 1873. — Präzisionskryoskop (Giran) 1874. — Spektralphotometer (Twyman) 1874. — Schwingende Quecksilberluftpumpe (v. Reden) 1474*. — Demonstration der gemischten Kohlenstaub- u. Gasexplosio-

nen (Engler) 1874. — Vorlesungsapparate (Teclu) 1561. — App. zur Erzeug. von Bogenspektren (Gallenkamp) 1561. — App. zur Wasserdampfdest. (Pozzi-Escot) 1609. — Elektrometer f. statische Ladungen (Wulf) 1609. — Das Galvanometer als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen (v. Ubiach) 1609. — Handspektroskop (Löwe) 1610. — Selbstfüllende Bürette (Lane) 1657. — Gestell mit zylindr. Spritzflaschen (Göckel) 1657. — Filtrierpapier (Epperlein) 1657. — Autoklaveneinsatz bei der Rohfaserbest. (Bremer) 1658. — Filtriervorrichtung für alkal. Legg. (Rinne) 1657. — Elektrolyt. Selenzelle (Reinganum) 1717. — Gasentwicklungsapp. (Kleine) 1717. — Gaserzeuger (Southarden) 1717. — Luftbad (Campbell) 1765.

Analytische Apparate: siehe S. XLII. Technische Apparate: siehe S. L.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Verb. von chem. u. kristallogr. Struktur durch Atomtheorie; Natur der Wertigkeit (Barlow u. Pope) 2. 603. — Chem. Affinität (Brönstedt) 202. — Fließen v. Fl. durch capillare Röhren (Bell u. Cameron) 318. — Polymerisation von Fl. (Bogdan) 318. — Wirkungsradius der Molekularkräfte (Fuchs) 385. — Schwierigkeit in der Valenztheorie von Barlow u. Pope (Chapman) 385. — Chemische Grundbegriffe u. Grundgesetze in antiatomistischer Darst. (Riedel) 603. — Van der Waalsche Gleichung (Fuchs) 385; (Bogdan) 786; (Mc Crea) 924; (Batschinsky) 1008; Anwendung auf Legg. (of Berkeley) 1718. — Valenzproblem (Herz) 441. — Valenz, Lichtbrechung u. Volumen. Refraktions- u. Volumstere (Traube) 785. 923. 1087. — Assoziierte Stoffe (Traube) 924. — Bezieh. zwischen Dissoziation u. Reaktionsfähigkeit gel. Stoffe (Timmermans) 1006. — Materie, Energie u. Äther (Zenghelis) 1087. — Konstit. des Atoms (Pellat) 1166. 1562; (Tommasina) 1562. — Dichte des Äthers (Lodge) 1874. — Kinetische Theorie der Brownschen Molekularbewegung u. der Suspensionen (v. Smoluchowski) 203. 1874. — Elektr. u. chem. Energie (Westman) 1477. — Schraubenförmige Einwicklung kristallisierter Körper (Wallerant) 1477. — Valenz-

theorie (Barlow, Pope) 1568. — Bedeut. der chem. Konstanten (Richards) 1658. — Physikal. Chemie (Herz) 1658. — Physik u. physikal. Chemie (Nordmeyer) 1718.

Theoretische Anwendung des Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetzes (Robertson) 207.

Elemente u. Periodensystem. Auf Atomvolumina u. Verbindungsgewichte gegründetes natürliches System der Elemente (Monckman) 685.

Isomerie; Polymerie; Allotropie. Isomorphie der Doppelfluoride u. Doppeloxyfluoride zweiwert. Metalle (Gossner) 2. — Umwandlungspunkte und deren Beobachtung (Beck u. Ebbinghaus) 204. — Spez. Wärme u. spez. Gew. der allotropen Modifikationen fester Elemente (Wigand) 1007.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Kinetik der Folgerkk. erster Ordnung (Rakowski) 205. — Reaktionsgeschwind. in Legg. von KBrO_3 , KJ u. HCl (Clark) 984. — Zeitl. Verlauf von chem. Rkk. (Skrabal) 1087.

Phasenregel. Theorie u. Prüfung der Zustandsgleichung (Happel) 206. — Identifikation fester Phasen. Bleihydroxyd u. -carbonat (Hawley) 319. — Mischkristalle in ternären Systemen (Schreine-

- makers) 524. — Darstellungsform von wässr. Legg. zweier u. dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare u. der Vant Hoff'schen Unterss. über ozean. Salzablagerungen (Jänecke) 82. 1087. — Gesetz der korrespondierenden Grenzkurve; Verh. zweiatomig. Stoffe (Happel) 1874.
- Kryoskopie; Schmelzpunkt. Erniedrigung des E. in verd. Legg. stark dissoziierter Elektrolyte (Jahn) 1860.
- Ebullioskopie, Siedepunkt. Anomale Siedepunkterhöhung einer verd. Legg. u. Molekularzustand des Lösungsmittels (Van Laar) 861.
- Atomgewicht; Molekulargewicht; spezifisches Gewicht; Komplexbildung. Atomgewichte (Hinrichs) 319; (Erdmann) 608; (Wald) 1298. — Bericht des Atomgewichtsausschusses 1907 (Clarke, Moissan, Ostwald u. Thorpe) 523. — Deutung des Dulong-Petit'schen Gesetzes (Rohland) 685. — At.-Geww. als Funktionen ihres Platzes in der Reihe (Minet) 1087.
- Löslichkeit; wässrige Lösungen; Hydratbildung. Hydrattheorie (Jones) 2. — Beziehung des Lösungsdruckes zur Oberflächenbeschaffenheit bei Metallen (Fawsitt) 524. — Krystall- u. Konstitutionswasser (Coblentz) 608. — Hydrate in wss. Legg. (Biltz) 925. — Kritische Lösungstemperatur von ternären Gemengen (Timmermans) 1008. — Fl. Vol. einer gel. Substanz (Lumsden) 1088. — Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle (Andrejew) 1167. — Gegenseitige Einw. von Körpern in Legg., bestimmt durch ihre Dampfdrucke (Konowalow) 1521. — Schichtenbildung von Legg. durch Einw. von Salzen (Smirnow) 1522. — Krystallisationswasser (Morosow) 1718.
- Oberflächenspannung, Oberflächenspannungen von wss. Legg. (Zemplén) 1234. — Oberflächenspannung in der kritischen Gegend der Legg. (Antonow) 1234. — Messung der Oberflächenspannung nach der Methode kleiner Blasen (Zbicki) 1875. — Messung von Oberflächenspannungen an freier Luft (Renard u. Guye) 1478.
- Flüssige Krystalle. Kontinuität der Aggregatzustände u. die fl. Krystalle (Fuchs) 319. — Gestaltungskraft von fl. Krystallen (Lehmann) 604. — Fl. Krystalle (Lehmann) 1008. — Theoretische Möglichkeit der Existenz von fl. Krystallen (Weinberg) 1009. — Van der Waals'sche Formel u. Kontinuität der Aggregatzustände (Lehmann) 1299. — Fl. Krystalle (Friedel) 1658.
- Osmotischer Druck. Ursprung der osmotischen Erscheinungen (Armstrong) 3. — Künstliches Wachstum (Leduc) 524. — Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten (Bruni u. Vansetti) 604. — Wucherungen in der Leduc'schen Fl. (Cerbelaud u. Morand) 685. — Künstliche Pflanzen (Bonnier) 685. — Abwesenheit der Ernährung bei künstlichen Pflanzen (Charrin u. Goupil) 686. — Trennung von Farbstoffen durch Diffusion (Lehmann) 861. — Beziehung zwischen osmotischem Druck u. Oberflächenspannung (Battelli u. Stefanini) 1299. — Osmotischer Druck vom Standpunkt der kinetischen Theorie (Lowry) 1876.
- Viscosität u. innere Reibung. Beziehung zwischen innerer Reibung u. Gasabsorption (Trantz u. Henning) 3. — Capillarität u. Tropfengröße (Kohlrausch) 1009. — Viscosität von fl. Mischungen (Dunstan u. Wilson) 1009. — Relative innere Reibung (Beck) 1285. — Best. der inneren Reibung (Beck) 1285. — Innere Reibung zäher Fl. u. ihre Abhängigkeit vom Druck (Ladenburg) 1286. — Innere Reibung zäher u. plastisch fester Körper (Glaser) 1568. — Best. der inneren Reibung von geschm. Salzen (Lorenz u. Kalmus) 1659.
- Kolloide. Kolloide (Winkelblech) 4. — Kolloidumhüllung. Ultramkr. Beobachtungen (Michaelis u. Pincussohn) 320. — Koagulation der Kolloide (Rohland) 885. — Leistungen der Kolloidchemie (Müller) 885. — Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Legg. (Svedberg) 148. 399. — Stabilität kolloidaler Legg. (Svedberg) 1088; (Billitzer) 1088. — Quantitative Unterss. über elektr. Kolloidsynthese (Svedberg) 1089. — Brownsche Bewegung (Einstein) 1090. — Kolloidale Substanzen (Duclaux) 1800. — Abscheidung von in wss. Fl. gel. Kolloidstoffen (Winkelblech) 1518*.
- Krystallisationsgeschwindigkeit. Überschmelzung u. Übersättigung (de Coppet) 1236. — Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen (Bogojawlenski u. Saccharow) 1719.
- Kritische Zustände. Opalescenz in Fl. in der Nähe der kritischen Temperatur (Young) 5. — Verhalten von Substanzen bei ihrer kritischen Temperatur (Travers u. Usher) 4. 320; (Traube) 1376. — Kritische Daten (Timmermans) 1478. Adsorption in Legg. (Freundlich) 441.

Gase.

Berechnung der Kompressibilität von Gasen bei Drucken nahe einer Atmosphäre mittels der kritischen Konstanten (Berthelot) 687. — Berechnung der Mol-Geww. von Gasen (Berthelot) 606. 786. — Atomenergie der Gase (Enarud) 1168. Dampftension einer Fl. bei konstanter Temperatur (Young) 208. Berechnung der Dampfdichten dissoziierender Stoffe (Brill) 862.

Elektrochemie.

Verwendung von grau platinieren Elektroden für die Alkalichloridelektrolyse (Geibel) 83. — Messung der Dichtigkeit vagabundierender Ströme im Erdreich (Haber u. Liese) 83. — Elektrochem. Fortschritte (Dony) 207. — Trockenelement von Hellesen (Kaniewski) 207. — Knallgaskette (Haber u. Fleischmann) 320; (Haber u. Patterson) 321. 686; (Haber u. Foster) 320. — Rolle der Diffusion bei den Vorgängen an der Elektrode (Hostelet) 385. — Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen (Krüger) 386. — Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale (Abegg u. Cumming) 524. — Kohlenstoffelement (Patterson) 524. — Lichtelektr. Ermüdung (Hallwachs) 605. — Messung unzugänglicher Potentiale durch Potentialvermittler (Abegg) 686; (Loimaranta) 686. — Feste Dielektrika (Malclès) 786. — Opt. u. elektr. Messungen an der Grenzschicht Metall-Elektrolyt (Müller u. Koenigsberger) 925. — Elektrizitätszerstreuung an verschiedenen Orten (Koenigsberger) 1009. — Elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom (Sebor u. Simek) 1237. — Durchschlagsfestigkeit hoher Vakua (Madelung) 1237. — Elektrolyse mit Wechselstrom (Coppadoro) 1302. — Anwendung der Methode der elektr. Wellen in Drähten zur Unters. der Dispersion im elektr. Spektrum von Fl.; Messung von elektr. Refraktionskoeffizienten (Colley) 1303. — Best. des inneren Widerstandes galvanischer Elemente (Block) 1303. — Elektrolyse von verd. SS. u. Alkalien bei niedrigen Spannungen; anodische Lag. von Pt durch Gleichstrom (Senter) 1304. — Elektr. Widerstand u. Ausdehnung von Metallen (Broniewski) 1523. — Daniellelement (Block) 1563. — Nernstsche Theorie u. Flüssigkeitsketten mit gleichen Endpunkten (Gnyot) 1720. — Stationärer Zustand zwischen polarisierten H-Elektroden (Eucken) 1767. —

Vorgänge an der Eisen Elektrode im Jungner-Edison-Akkumulator (Faust) 1767. — Thermodynamik der Flüssigkeitsketten (Henderson) 1768.

Elektrolytische Dissoziation. Neutralsalzwrg. (v. Szyzkowski) 1304. — Dissoziation gesättigter Lsgg. u. von Lsgg., die im Teilungsgleichgewicht stehen (Van Laar) 1523.

Leitfähigkeit. Beziehung zwischen chem. Aktivität u. elektrolyt. Leitfähigkeit (Sammis) 207. — Leitfähigkeit u. innere Reibung von Salzen in Gemischen von W., CH_3OH , A. u. Aceton (Jones, Bingham u. Mc Master) 321. — Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektr. Leitf. von Metallen (Grunmach u. Weidert) 605. 1525. — Die Ausdehnung von Gasen begleitende Leitf. (Bloch) 686. — Temperaturgang des Leitvermögens einer Lag. (Kohlrausch) 1376. — Leitf. von Salzdämpfen (Schmidt u. Hechler) 1479. — Metallische u. elektrolyt. Leitung (v. Hasalinger) 1524. — Leitf. von geschmolzenen Salzen (Lorenz u. Kalmus) 1659.

Ionentheorie. Ionengeschwindigkeit u. -hydratation (Carroll) 386. — Ionenwanderung bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaars (Lorenz u. Ruckstuhl) 387. — Veranschaulichung der Ionenwanderung in Lsgg. von SS. u. Salzen (Durrant) 442. — Ionisierung von Gasen u. Salzdämpfen; Wrg. von glühenden Elektrolyten (Davidson) 1010. — Beweglichkeit v. Ionen in W. (Drucker) 1092. — Geschwindigkeit von negativen Ionen in Flammen (Gold) 1167. — B. von Elektrizitätszentren von geringer Beweglichkeit in Gasen (de Broglie) 1169. — B. kolloidaler Kerne in staubfreier Luft (Barus) 1237. — Ionisation von Gasen durch α -Strahlen des Ra (Bragg) 1305. — Abnorm große Ionenbeweglichkeiten (Hantzsch u. Caldwell) 1376. — Ionisation von Gasen u. ihre Temp. (Gallarotti) 1479. — Best. der Ionenbeweglichkeit in kleinen Gasmengen (Franck u. Pohl) 1525. — Wanderungsgeschwind. der Ionen in verd. Lsgg. (Jahn) 1610.

Elektronen. Anwend. der Elektronentheorie auf Elektrolyse (Fournier-d'Albe) 687.

Photochemie.

Vorgänge in Crookeschen Röhren (Bacon) 5. — Relativer Wert der Lichtnormalen (Perot u. Laporte) 84. — Neue Lichtwrg. u. ihre photographische Anwendung (Alefeld) 208. 387. — Photochem.

- Verzögerung u. Temperaturkoeffizient chem. Rkk. (Trautz) 209. — Geschwindigkeit der von Kanal- und Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metall erzeugten Strahlen (Fuechtbauer) 606. — Theorie photographischer Prozesse; das latente Bild u. seine Zerstörung (Shepard u. Mees) 787. — Photochemie u. die Phasenregel (Bancroft) 868. — Photochemie (Trautz) 925. — Verhältnis der Energie der Röntgenstrahlen zur Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen (Carter) 926. — Magnetoopt. Erscheinungen in Krystallen bei der Temp. der fl. Luft (Becquerel) 1090. — Lichtwrkg. auf photograph. Platten (Eyckman u. Trivelli) 1090. — Das latente photograph. Bild (Demole) 1169. — Anodenstrahlen (Gehrcke u. Reichenheim) 687. 1525. — Wissenschaftliche Photographie (Schaum) 1720. — Strahlen von positiver Elektrizität (Thomson) 1768. — Violettfärbung v. Glas durch Sonnenlicht (Montagne) 1769. — siehe auch: Photographie S. LVI.
- Radioaktivität. Lichtemission durch α -Strahlen (Stark) 926. — Radioaktive Zers. der Materie (Gruner) 788. 1091. — Zerstreuung der α -Strahlen in Metallen (Kučera) 1094. — Radioaktivität (Battelli, Occhialini u. Chella) 1287. — Zerfall v. Radium A, B u. C (Gruner) 1243. — Zerfall der radioaktiven Elemente (Hahn) 1377. — Einfl. der Geschwindigkeit der α -Strahlen auf das Absorptionsvermögen der Stoffe (Bragg) 1877. — siehe auch: Phosphor, Ra, Th, Radiothorium, Polonium, Radiotellur, Uran, Wasser, geol. Chemie etc.
- Phosphoreszenz; Fluoreszenz; Lumineszenz. Die Phosphoreszenz in Mineralien verursachende Elemente (Urbain) 389. — Fluoreszenz, Lumineszenz u. Konstitution (Webster) 525. — Ultraviolettes Phosphoreszenzspektrum von Flußpat; Veränderung des Phosphoreszenzspektrums eines Elementes in demselben Lösungsmittel (Urbain und Scal) 687. — Theorie der Phosphoreszenz u. Fluoreszenz (de Kowalski) 864. — Phosphoreszenz (Becquerel) 1479. — Latente Fluoreszenz u. optische Sensibilisation (Stark) 1526. — Positive Lichtsäule u. Melde-Effekt (Villard) 1720.
- Refraktion; Reflexion. Durch elektr. Endosmose in Kolloiden erzeugte Doppelbrechung (Malcolm) 321. — Refraktion in gasförmigen Verbb. (Amar) 788. — Refraktion der Körper (Amar) 1169. — Selektive Reflexion u. anormale Dispersion (Coblentz) 1288. — Best. der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemp. u. der Temp. der fl. Luft (Scheel) 1480.
- Rotation; Polarisation. Opt. Superposition (Rosanoff) 864; (Guye u. Gautier) 1680. — Opt. Schwerpunkt von Lichtquellen in der Polarimetrie (Schönrock) 926. — Anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation (Drepper) 1288. — Drehung in Legg. (Patterson u. Thomson) 1877. — Methode zum Studium intramolekularer Umlagerung (Patterson u. Mc Millan) 1480.
- Spektrum. Spektroskop. Unterss. über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens (Beckmann) 209. — Bandenspektren (Kordysch) 209. — Spektrum des Hochspannungslichtbogens in Luft (Schniederjost) 889. — Kontinuierliche Strahlen in Funkenspektren (Hartley) 525. — Spektrum v. Röntgenstrahlen; ihre selektive Absorption in Metallen (Adams) 868. — Opt. Schwerpunkt von Lichtquellen in der Polarimetrie (Schönrock) 926. — Spektralanalyt. Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen (Kinoshita) 1010. — Zeemanphänomen (Lohmann) 1011. — Struktur von Spektrallinien (v. Baeyer) 1481. — Absorption und Fluoreszenz im Bandenspektrum u. ultraviolette Fluoreszenz des Benzols (Stark) 1288. — Struktur feinsten Spektrallinien (v. Baeyer) 1481.
- Absorption des Lichtes. Lichtabsorption in Legg. (Müller, Ernst) 209. — Einfluß der Temp. auf die Lichtabsorption in isotropen Körpern (Houston) 210.

Thermochemie.

Wärmestrahlung der Sonne (Féry u. Millochau) 84. — Calorimetrische Studien (Bose) 234. 1564. — Endotherme und exotherme Dissoziationsprozesse (Van Laar) 442. — Chem. Erscheinungen durch calorische u. elektr. Erscheinungen (Berthelot) 606. — Wärmeleitvermögen bei gewöhnlichen und tiefen Temperaturen (Macchia) 607. — Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung u. maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen (Nernst) 687. — Thermodynamik (Abel) 788. — Zusammenhang der thermodynam. Hypothese von Nernst mit dem Koppechen Gesetz (Jüttner) 1091; (Sackur) 1091. — Temperaturmess. bis 1600° mit N-Thermometer u. Spektralphotometer (Holborn u. Valentiner) 84. 1289. — Thermodynamik inhomogener

Gemische (Bose) 1091. 1805. — Verhältnis Wärmeleitung: Elektrisitätsleitung (Koenigsberger) 1481; bei Metallen (Reinganum) 694. — Ausdehnung fester Körper bei tiefer Temperatur (Henning) 1564. — Gekrümmte Capillarschicht u. Theorie des Siedens (Bakker) 1771.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Explosionspotential bei hohen Drucken (Cassuto u. Occhialini) 607. — Ermittlung von Explosionsgrenzen in Gasgemengen (Teclu) 1769.

Spezifische Wärme. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente (Wigand) 1008. — Veränderung der spezifischen Wärme mit Temperatur u. Dichte (Dalton) 1878. — Spez. Wärme von gesättigten Dämpfen (Dalton) 1879. — Spezifische Wärme von Flüssigkeiten, die bei tiefer Temperatur erstarren (Battelli) 1481.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur; Best. von Siedekonstanten (Baume u. Tsakalotos) 1092. — Organ. Lösungs- und Ionisierungsmittel. Lö-

sungs- u. Dissoziationswärme (Walden) 1879. 1611. — Verdampfung (Tandler) 1612.

Katalyse.

Katalyse (Raschig) 443. 444; (Luther) 444; (Bredig) 444. 1805. — Reduktionskatalyse bei hoher Temperatur u. Druck (Ipatiew) 1720. — Reduktionskatalyse in Ggw. von Metalloxyden (Ipatiew) 1721. — Einw. von Ionen auf Katalyse, besonders Peptolyse u. Tryptolyse (Berg u. Gies) 1771. — Einfluß von Salzen u. Nichtelektrolyten auf die sukroklastische Wrkg. von SS. (Caldwell) 5. — siehe auch: Pflanzenchemie, S. XXXI u. Tierchemie, S. XXXIII.

Vorlesungsversuche.

Demonstration des Boyle-Mariotteschen Gesetzes (Reiff) 210. — Vers. zur Ausdehnung von Gasen durch Wärme (Bahrdt) 1011. — Nachweis der Reaktionsfähigkeit von N (König) 1011. — Hydrolyt. Spaltung von NaCl (Emich) 1888. — Calcium beim Unterricht (Müller) 1613. — Herstellung v. Metallinienspektren (Kleinen) 1613.

III. Anorganische Chemie.

Anorg. Chemie (Hofmann) 1661.

Allgemeines.

Anorgan. Konstitutions- u. Konfigurationsfrage (Werner) 688. — Nomenklatur kondensierter anorgan. Verbb. (Alvarez) 788. — Anorgan. Präparate (Fraenkel) 1011. — Anorgan. Lösungsmittel bei tiefer Temperatur (Magri) 1881. — Umwandl. schwer krystallisierbarer Verbb. in krystallisierte (Guertler) 1518*.

Sauerstoff.

Thermische Bildungsbez. zwischen Ozon, NO u. H₂O₂ (Fischer, Franz, u. Marx) 85. 689. 1170. — Darst. von Ozon (Harties) 6. — Hochprozentig. Ozon (Ladenburg u. Lehmann) 211. — Verlauf chemischer Rkk. bei hoher Temperatur (Fischer, F.) 445. — Darst. von Ozon durch Elektrolyse (Fischer, Franz, u. Massenex) 607. 865. — Erzeugung von O aus Na₂O₂ (Turner) 789; (Burrows)

1092. — Best. der Oberflächenspannung von fl. O u. N (Grunmach) 1092.

Wasserstoffsuperoxyd.

Diastatische Katalyse von H₂O₂ (Van Laer) 889. — Darst. von H₂O₂ (Merck) 1082*. 1083*.

Wasser.

Dissoz. von H₂O-Dampf u. CO₂ bei hoher Temperatur (Langmuir) 6. — Innere Reibung des Eises (Weinberg) 211. 1805. — Brechungsindex v. W. u. Seewasser (Gifford) 526. — Verdampfungswärme des W. zwischen 30° u. 100° (Henning) 926. — Leitfähigkeit von W. in Ggw. von Radiumemanation (Grassi) 1881. — Sättigungsdruck des Wasserdampfes (Henning) 1565. — Wrkg. von fein verteilt. Eisen auf W. (Birnie) 1771.

Luft.

Leitfähigkeit der Luft in einem starken

elektrischen Feld; Siemensscher Ozoneerzeuger (Ewell) 890. — Tägliche Periodizität der spontanen Ionisation von Luft etc. in verschlossenen Gefäßen (Wood u. Campbell) 689. — Inversionstemp. der Luft (Lummer) 927. 1012. — Inversionstemp. der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Luft und N (Olszewski) 1482. — Einw. eines Magnetfeldes auf bewegte ionisierte Luft (Blanc) 1565.

Schwefel.

Elektrolyt. B. von Hyposulfiten (Levi, Voghera) 322. — Zers. von Persulfaten (Levi u. Migliorini) 322. — Leitfähigkeit der Gemische von H_2SO_4 mit Sulfaten; B. komplexer saurer Salze (Holland) 526. — Die beiden Formen des fl. S als dynamische Isomere (Smith u. Carson) 927. — Synthese von H_2S (Milbauer) 1012. — Darst. v. H_2S (Fonze-Diacon) 1012; (Wilson) 1093. — Salze d. Kupfertetrathioschwefelwasserstoffsäure (Biltz u. Herms) 1093. — Schwefel in seinen Bezieh. zu anderen Elementen (Thomlinson) 1170. — Einw. von Licht auf S (Rankin) 1171. — Entzündungsp. von S (Hill) 1305. — Thiosulfate (Meyer u. Eggeling) 1482. — In S enthaltene Gase (Moissan) 1613.

Selen.

Elektr. Verh. der allotropen Se-Modifikationen unter dem Einfluß von Licht u. Wärme (v. Schrott) 7. — Seleniate (Rimini u. Malagnini) 86. — Selen (Oechsner de Coninck) 145. — Leitfähigkeit v. Se (Coste) 390. — Einw. von Thionyl- u. Sulfurylchlorid auf Se u. SeO_2 (Lenher, North) 928. — Selennitrid (Lenher u. Wolessensky) 1012. — Beständigkeit der Verbb. von Se u. S (v. Bartal) 1306.

Tellur.

Elementare Natur und At.-Gew. von Te (Norris) 445. — Stellung des Te im period. System (Gutbier u. Flury) 1087.

Radiotellur.

Absorption der α -Strahlen v. Radiotellur in Metallen (Meyer) 1013.

Chlor.

Kompressibilität von Gasgemischen, die sich zu festen oder fl. Verbb. vereinigen können. Dampfdruck u. kritische Konstanten von HCl , PH_3 , SO_2 (Briner) 211. — Elektrolytisches Chlor, besonders nach dem Elektronverf. dargestellt

(Ferchland) 332. — Vers. mit der heißen kalten Röhre im elektr. Ofen (Nasini u. Anderlini) 323. — Einw. von F auf Cl; B. von $HClO$ (Lebeau) 526. — DD. von HCl -Gas; At.-Gew. von Cl (Guye u. Ter-Gazarian) 690. — D. u. Prozentgehalt von wss. $HClO_4$ -Lsgg. (Van Emster) 866. — Darst. von Chloraten u. Hypochloriten (Betts u. Sherry) 1772.

Brom.

Bildungsgeschwindigkeit von HBr (Bodenstein u. Lind) 8. — Existenz des Bromchlorids (Lebeau) 9. 526. — Einw. von Cl auf Br (Lebeau) 867.

Jod.

Dampfdruck von Jod (Baxter, Hickey u. Holmes) 928. — Photochem. Oxydation von HJ durch O (Plotnikow) 929. — Kathodische u. anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlsgg. (Brunner) 1013. 1306. — Polymorphe Modifikationen des Jods (v. Fedorow) 1171. — Temperaturstrahlung des Joddampfes (Fredenhagen) 1289; (Reinganum) 1381. — Molekulargröße des Jods; ebullioskopische Best. von flüchtigen Stoffen (Beckmann) 1382.

Fluor.

Elektrolytische Oxydation bei Ggw. von Fluorionen (Lewi u. Ageno) 212. 526.

Stickstoff.

Absorption von N in H durch wss. Lsgg. (Hüfner) 446. — Ferroverbb. des NO (Manchot u. Zechentmayer) 608. — Thermochemie des N (Thomlinson) 690. — Stickstoffwasserstoffsäure (Dennis u. Isham) 789. 930. 1014. — Cu-Kathoden in HNO_3 (Turrentine) 867. — Zers. von NH_3 u. B. von Ozon durch stille elektr. Entladung (Pohl) 930. — Luftverbrennung im elektr. Flammenbogen (Grau u. Russ) 1171. — Oxydation von N durch Einw. der stillen Entladung auf Luft (Warburg u. Leithäuser) 1173. — B. von Chlorstickstoff (Repiton) 1388. — Einfluß des Druckes auf die B. von NH_3 mit den Elementen durch den elektr. Funken (Briner u. Mettler) 1484. — Elektroreduktion des Hydroxylamins u. der HNO_2 (Flaschner) 1527.

Argon.

Darst. von Argon aus Luft mit $CaCl_2$ (Fischer) 1240.

Helium.

Darst. von He durch Filtration der Gase aus Cleveit (Jaquerod u. Perrot) 690.

Phosphor.

Emanation des P (Schmidt) 1014. — Thermisches Verhalten von P in seinen Verbb. (Thomlinson) 1806. — Einw. von Kompression oder mechan. Deformation auf Phosphate (Spring) 1883. — Allotrope Phosphormodifikation (Böseseken) 1772.

Arsen.

Arsenate von Pb u. Ca (Pickering) 1806. — Oxydation von arseniger S. durch Chromsäure (De Lury) 1484. — Mechanismus induzierter Rkk. (Miller) 1485.

Antimon.

Zers. des Antimonwasserstoffs (Stock, Gornolka u. Heynemann) 691; (Stock u. Bodenstein) 693. — Antimonpentafluorid (Ruff, Graf, Heller u. Knoch) 891.

Kohlenstoff.

Löslichkeit von C in Mangansulfür (Houdard) 694. — Löslichkeit von C in Barium- u. Strontiumcarbid (Kahn) 931. — Erstarrungsdruck bei der Diamantendarst. nach Moissan (Van Deventer) 1778.

Bor.

Gewinnung von Borsulfid aus Manganborid (Hoffmann) 892. — Borsäure, Amylalkohol u. W. (Abegg u. Mueller) 447.

Silicium.

Einfluß von Chloralkalilsgg. auf Doppelsilicate von Ca u. Al (Campbell) 218. — Darst. von kolloidaler Kieselsäure (Kempe) 892. — Kolloidale Kieselsäure (Jordis) 892. — Einw. der Alkalisilicate auf l. Metallsalze (Dollfus) 610. — Reinigung von kristallisiertem Si; Wrkg. v. Verunreinigung bei der Darst. von Kupfersilicid (Vigouroux) 790. — Einw. von H auf Si u. SiO₂ (Dufour) 867. — Ausdehnung fester Körper bei der Temperatur der fl. Luft (Scheel) 1480.

Wasserstoff.

Oxydation von H durch Bakterien (Nabockich u. Lebedeff) 823. — Spektra des H (Dufour) 823. — Rolle der Metallhydride bei Reduktionsprozessen (Fokin) 824. — Oxydation von H mit

H₂SO₄ (Milbauer) 932. — Diffusion von elektrolytischem H durch Pd (Lessing) 932. — Selbstumkehrung der H-Linien (Wood) 932. — Wrkg. der elektr. Entladung in verd. H u. O (Kirkby) 1807. — Geschwindigkeit der Knallgasrk. (Rowe) 1661.

Metalle.

Bedingungen der Fällung u. Wiederauflösung v. Metallsulfiden (Baubigny) 145. — Kathodische Metallverstäubung in verd. Gasen (Kohlschütter) 145. — H₂S-Fällung der Metalle (Bruner) 694. — Einw. von CO₂ auf Hydrate der Metalle (Raikow) 695. — Fällungsbedingungen von Metallsulfiden (Padua u. Cambi) 933. — Einw. von naszierendem H auf Metallverbb. bei Ggw. v. Arsen-O-Verbb. (Vitali) 1095. — Absorption u. Strahlungsvermögen der Metalle für Hertzsche Wellen (v. Geitler) 1240. — Einw. von CO₂ auf Alkalisalze (Weil) 1807; (Raikow) 1807.

Kalium.

At.-Gew. von K (Richards u. Staehler) 9. — Persalze (Alvarez) 86. — Einw. der Alkali- u. alkal. Erdmetalle auf 1 Mol. W. (de Forcrand) 146. — Leitfähigkeit von KCl, KBr, KJ in A. und CH₃OH (Stenquist) 527. — Überführungszahl von konz. KOH (Nordström) 695. — Schmelzen von KCl mit K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇ u. AgCl (Shemtschushny) 867. — Isomorphismus der K- u. Na-Verbb. (Kurnakow u. Shemtschushny) 867. — Verbb. von K mit Hg (Jänecke) 934. — Gefährliches Kaliumchlorat (Gartenmeister) 1565; (Landolt) 1566; (Couleru) 1566; (Marquart) 1566.

Natrium.

Elektrolyse v. Alkalichloriden, Leitfähigkeit, Dichten u. spez. Wärme der einfachen u. gemischten Lsgg. von NaCl u. NaOH (Demolis) 447. — Brechungsexponenten, Viscositäten u. Überführungszahlen der einfachen u. gemischten Lsgg. v. NaCl (Briner) 448. — Saures Na-K-Sulfat (Wyroubow) 791. — Fluoreszenzspektren u. Spektren magnetischer Drehung des Na-Dampfes (Wood) 935. — Umkehrung der Na-Linie (König u. Zupanec) 1015. — Kaustizierung der Soda (Wegscheider) 1015. — Struktur des regulären, aktiven NaClO₂ (Copaux) 1095. — Elektrolyse von geschmolzenem NaNO₂ (Couchet u. Némirawsky) 1240.

Ammonium.

B. von Ammoniumcarbonat aus C_2H_2 u. NO bei hoher Temperatur (Angelucci) 218. — Hydrolyse v. NH_4 -Salzen in Ggw. von Jodiden u. Jodaten (Moody) 393. 695. Ammoniumselenat; Isodimorphie in der Alkalisalzreihe (Tutton) 448. — Existenz von Ammoniumhydrat (Blackman) 1240. — Gleichgewicht zwischen NH_3 u. H_2S (Magnusson) 1240.

Caesium.

Caesiumoxyd (Rengade) 10. — Mercuride von Cs u. Rb (Kurnakow u. Shukowski) 1173.

Rubidium.

Wasserfreie Oxyde der Alkalimetalle (Rengade) 610. — Rubidiumarsenik und -arseniate (Bouchonnet) 1662.

Lithium.

Dichten v. Li, Na, K, Rb u. Cs (Richards u. Brink) 1016. — Basisches Lithiumchlorid (Guntz) 1017.

Calcium.

Löslichkeit von $CaSO_4$ in H_2PO_4 -Lsgg. (Taber) 324. — Gips (de Forcrand) 448. — Zersetzlichkeit von Chlorkalklsgg. (Koehler) 527. — Prodd. aus Erdalkalicarbonaten, C u. N (Kühling) 610. — Calciumammoniumsulfate (D'Ans) 611. — Chlorkalk (Schwarz) 696. — Löslichkeit der alkal. Erden in ihren geschn. Chloriden (Arndt) 696. — Zers. des Dicalciumphosphats durch W. (Buch) 697. — Ca als Absorptionsmittel für Gase zur Erzeugung hoher Vakua u. spektroskop. Unters. (Soddy) 790. — Krystall. Calciumborate (Meyerhoffer u. Van't Hoff) 985. — Kalkstickstoff (Bredig) 1095. — Einw. von NH_3 auf saures Calciumphosphat (Bassett jr.) 1241. — Hydrate von saurem Calciumphosphat (Bassett jr.) 1241. — Spez. Wärme von Ca u. Li (Bernini) 1807. — Krystalle der Klasse des tetragonalen Bisphenoids (Weyberg) 1308. — B. von Kalkstickstoff (Foerster u. Jacoby) 1384. — Entladung v. negativer Elektrizität von h. Ca u. Kalk (Horton) 1722. — Phosphoreszenz der Mn-haltigen Ca-Verbb. (Bruninghaus) 1722.

Barium.

Bandenspektren nahe verwandter Verbb. (Olmsted) 146. — Isomorphe Krystalle von Ba- u. Pb-Nitrat (Gaubert) 214. —

Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen und des Bariumfluorids (Rösch) 396. — Erstarrung von Salzgemischen u. ihre thermischen Eigenschaften (Plato) 1096. — Bedingungen für die Umsetzung von $BaCl_2$ u. $NaNO_3$ in W.; Gewinnung von $BaNO_3$ (Matuschek) 1385. — Darst. von kolloidalen u. gelatinösen Erdalkalisalzen (Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk) 1469*. — Darst. von Ba (Guntz) 1613.

Magnesium.

Umkehrbare Einw. von O auf $MgCl_2$ (Haber u. Fleischmann) 214; (Haber) 449. — Einw. von O u. Wasserdampf auf $MgCl_2$ (Moldenhauer) 215. — Verh. von Magnesiumcarbonat beim Kochen der Lsg. (Rinne) 868.

Aluminium.

Katalyt. Wirksamkeit von $AlCl_3$ (Rohland) 147; (Ruff) 149. — Passivität von Al gegen HNO_3 (Van Deventer) 1017. — Al-Anoden (Schulze) 1018. 1174. — Darst. von Bromaluminium (Gustavson) 1614. — Rk. des metall. Al (Reichard) 1017; (Jehn) 1242. — Hydrat des bromsauren Aluminiums (Dobrosserdow) 1723.

Cer.

Seltene Erden (Wyroubow u. Verneuil) 216. — Katalyt. Eigenschaften der seltenen Erdmetalle (Barbieri u. Volpino) 1529. — Optisches Verh. der Ammoniakdoppelsalze von Ceriterde (Wyroubow) 791. — Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln (Schaeffer) 1018. — Oxydat. von Cero- zu Ceriverbb. (Barbieri) 1529. — Ceresquioxid (Burger) 1614. — Seltene Erden (Esposito) 1662. — Phosphoreszenz der seltenen Erden (de Kowalski u. Garnier) 1723.

Yttrium.

Nitrate der Yttererden u. Cerinitrat (Haitinger u. v. Lang) 1019.

Neodym.

Thermochemie des Neodyms (Matignon) 698. — Darst. von reinem Neodymoxyd; Trennung seltener Erden (Holmberg) 1308.

Praseodym u. Europium.

Darst. von reinen Praseodymverbb. (Orlow) 868. — Ggw. von Europium in Sternen (Lunt) 1723.

Dysprosium.

Atomgew. von Dysprosium (Urbain u. De-
menitroux) 10; (Hinrichs) 612.

Zirkon.

Zirkoniumsilicid u. Titansilicid (Hönig-
schmid) 824. — Zr-Salze u. koll. Zirkonium-
oxydhydrat (Müller, Arth.) 698. — Zirkoni-
umsalze (Rosenheim u. Frank) 1020. —
Zirkoniumtetrachlorid u. kolloidales Zir-
koniumhydrat (Rosenheim u. Hertzmann)
1021. — Darst. der Oxy sulfide von Zir-
konium u. Thorium (Hauser) 1174.

Chrom.

Löslichkeit u. Lösungs-gleichgewichte v.
Ammoniumchromialaun (Koppel) 10. —
Silbermonochromat (Margosches) 11. —
Verb. des 5-wert. Chroms (Weinland
u. Friderer) 218. — Überchromsäure u.
ihre Salze (Riesenfeld) 219. — Verh. v.
Cr gegen H_2SO_4 (Burger) 893. — Re-
duktion des Chromoxyds durch Bor
(Binet du Jassonneix) 894. — Violett
und grünes Chromchlorid (Jost) 895. —
Alkalichromate (Schreinemakers) 450.
— Die durch Ag-Salze aus Lsgg. des
grünen Chromchloridhydrats fällbaren
Ag-Mengen (Olie jr.) 449. — Entwässe-
rung der isomeren Chromchloridhydrate
(Olie jr.) 450. — Dichromat u. Chromat
(Sand u. Kaestle) 453. — Chromate v.
Hg, Bi u. Pb (Cox) 527. — Übergang
v. Grün in Violett in Chromchloridlsgg.
(Lamb) 527. — Verb. v. Cr u. B (Binet
du Jassonneix) 612. — Chromborid
(Wedekind u. Fetzner) 698. — Redukt.
der Oxyde durch Al; Darst. v. Cr (Vi-
gouroux) 792. — Einw. v. $SiCl_4$ auf Cr
(Vigouroux) 935. — Ein Chromsulfat,
dessen Säure vollständig maskiert ist;
Gleichgewicht in Chromlsgg. (Colson)
936. — Kondensierte Chromsulfate (Col-
son) 1021. — Eigentüml. Zustand der
Materie bei einem gelösten Cr-Salz (Col-
son) 1022. — Darst. v. Chromyldichlorid
(Law u. Perkin) 1175. — Katalyse durch
Chromsäure u. ihre Salze (Spitalsky)
1308. — Hydrogel von Cr_2O_3 , CrO_3 .
(Meerburg) 1308. — Grünes Chrom-
chloriddekahydrat (Olie jr.) 1385. —
Gleichgewicht im System K_2O-CrO_3 -
 H_2O (Kappel u. Blumenthal) 1386. —
Einw. v. arseniger S. auf die Rk. zwi-
schen Chromsäure u. Jodwasserstoffsäure
(De Lury) 1484. — Ionisation v. Chrom-
sulfat (Colson) 1485. — Verb. von
 CrO_3 u. K_2O mit H_2SO_4 (Kühl) 1663.
— Versuche mit CrO_3 (Read) 1663. —

Reduktion v. Cr_2O_3 durch B; Darst. v.
Cr, B u. Cr_2B_3 (Binet du Jassonneix)
1773.

Eisen.

Lösl. Eisensulfid (Konschegg u. Malfatti)
148. — Kryoskopie der kolloidalen Lsgg.
von Ferrihydrochlorid (Malfitano u.
Michel) 395. — Darst. von reinem Eisen-
carbonat (Flügge) 916*. — Ferronitroso-
verb. (Kohlschütter u. Kutscheroff)
1014. — Umwandlungswärmen von Fe
(Hort) 1022. — Elektromotor. Kraft von
Fe; Einfl. v. okkludiertem H (Richards
u. Behr jr.) 1175; (Heyn) 1486. — B.
von kolloidalem Ferrihydroxyd (Oecher-
ner de Coninck) 1888. — Reduktion u.
Carbidbildung bei Fe (Schenck, Semiller
u. Falcke) 1614. — Kolloidales Eisen-
hydroxyd u. Harnstoff (Dumanski) 1615.
— Ferro- u. Ferrisulfide (Stokes) 1663.

Zink.

Ultraviolette Duplets von Zn, Cd u. Hg;
thermisch inhomogene Strahlung (Stark
u. Kinoshita) 219. — Photoelektr.
Ermüdung von Zink (Allen) 699. — Messung
des Zeemaneffekts für die Zinklinien
in Blau (Weiss u. Cotton) 699. — Cal-
cination von $ZnSO_4$ bei Ggw. von ZnO
(Pommerenke) 1888. — Verunreinigtes
Zinksulfat (Kollo) 1389. — Tribolumi-
neszenz der zinkhaltigen Substanzen
(Karl) 1723.

Thorium.

Giftigkeit von seltenen Erden; Wrkg. auf
Fermente (Hébert) 127. 450. — Diffusion
von Thorium X (Hoffmann) 219. —
Kolloidale Verb. von Th mit U (Szilard)
612. — Strahlung des Thoriums A
(v. Lerch) 936. — Thoriumchlorür, -oxy-
chlorür, -hydrat u. -nitrid (Matignon u.
Delépine) 1022. — Krystallographie
des Thoriumseleniatoktohydrats (Rosati)
1309. — Zwischenprod. im Th (Hahn)
1389.

Radiothorium. Zerfallskonstante von
Radiothorium (Blanc) 1530.

Mangan.

Atomgewicht des Mn (Baxter u. Hines) 12.
Potentialdifferenzen zwischen Mn- u. Pb-
Peroxyden u. wss. u. nichtwss. Lsgg.
(Kahlenberg u. Mc Daniel) 220. — Lös-
lichkeit der Alkalipermanganate (Pat-
terson) 450. — Mangansilicid (Gin) 699.
— Magnet. Verb. aus unmagnet. Ele-
menten (Wedekind) 936. — Mangan-

silicid (Lebeau) 986. — Zeeman-Effekt an Mn u. Cr (Miller) 1028. — Ferromagnetische Verbb. von Mn mit B, Sb u. P (Wedekind) 1566.

Kobalt.

Atomgew. des Co (Baxter u. Coffin) 221. — Stereoisomere Diaquodiäthylendiaminkobaltsalze (Werner) 618. — Theorie der Hydrolyse; stereoisomere Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltsalze (Werner) 614. — Hydroxo-aquodipyridindiammin u. Diaquidipyridindiamminkobaltsalze (Werner) 792. — Darst. von die kolloidalen Oxyde, bezw. Hydroxyde v. Co, Ni, Fe u. Mn enthaltenden Substanzen (Kalle & Co.) 856*. — Darst. von Gemischen, welche mehrere Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten (Kalle & Co.) 856*. — Raumisomere Hexamminsalze (Werner) 1114. — Einfluß von Wasserzusatz auf die Adsorptionsspektren von Salzen in nichtwss. Lösungsmitteln (Jones u. Uhler) 1242. — Absorptionsspektren von Salzen in wss. Lsg. u. ihre Beeinflussung durch Salze mit großem Hydratationsvermögen (Jones u. Uhler) 699. 1242. — Kobalto-Kaliumkobaltit (Bellucci u. Dominici) 1580.

Nickel.

Chromate des Ni (Gröger) 221. — Saure Funktion von NiO₂ (Bellucci u. Rubegni) 793. — Dest. von Ni u. Co (Moissan) 1243.

Uran.

Zerfallsprodd. des U (Boltwood) 1097. — Eigenschaften von Uran u. Actinium (Levin) 1889. — Neutrales Uranylchromat (Orlow) 1390. — Einw. v. Kathodenstrahlen auf Uranoxyduloxyd (Jorissen u. Ringer) 1773.

Radium, Aktinium, Emanium etc.

Strahlungsenergie von Ra (Precht) 221. — Zerfall von Radium, A, B u. C (Schmidt) 395. — Radioactinium (Hahn) 451. — Einfl. von Ra etc. auf Gelatine (Rudge) 451. — Geschwindigkeit und Energie der α -Strahlen von radioakt. Substanzen (Rutherford) 451. — Erzeugung von Ra aus Actinium (Boltwood) 616. — Relative Aktivität von Ra u. Th, gemessen durch die γ -Aktivität (Eve) 616. — Spektralanalyse des Eigenlichts v. Radiumbromidkristallen (Himstedt u. Meyer) 617. — Einfl. der Temp. auf die Aktivität des Ra und

seiner Umwandlungsprodd. (Bronson) 700. — Chem. Wrkgg. von Ra (Berthelot) 1028. — Eigenschaften v. Actinium (Levin) 1024. — Absorption der γ -Strahlen radioaktiver Substanzen (Eve) 1176. — Phosphoreszenz v. Uransalzen in fl. Luft (Becquerel) 1176. — Erklärung der Radioaktivität von Ra (Kelvin) 1310. — Atomumwandlungen der radioaktiven Substanzen (Righi) 1567. — Gewinnung von Radiumemanation (Bergell u. Bickel) 1718*.

Indium.

Atomgew. des Indiums (Mathers) 1390.

Blei.

Löslichkeit u. Oxydationspotential von Plumbisulfat u. Plumbioxyd (Dolezalek u. Finkb) 221. — Kolloidale Bleisäure (Bellucci u. Parravano) 222. 528. — Elektrochemie des Pb (Abegg u. Cumming) 528. — Verh. von Schwermetallsulfiden in wss. Lsg. (Weigel) 794. — Caesiumbleibromide (Foote) 937. — Abscheidung radioaktiver Substanzen aus gewönl. Pb (Elster u. Geitel) 937. — Ammoniumbleichloride (Foote u. Levy) 937. — Bleioxyd bei hoher Temperatur (Doeltz u. Graumann) 1391. — Radioaktivität des Pb (Elster u. Geitel) 1724.

Quecksilber.

Bandenspektren von HgCl₂, HgBr₂, HgJ₂ (Lohmeyer) 396. — Löslichkeit von Hg-Salzen in Lösungsmittelgemischen (Herz u. Anders) 617. — Photographische Unwirksamkeit von NH₄-Amalgam (Babrovský u. Vojtěch) 700. — Quecksilber-Stickstoffverbb. (Franklin) 700. — 2 Formen vom Quecksilberjodid (Mascarelli) 868. — Mercurioxychlorid (Hewitt) 1097. — Langsame Zers. von Salzsägg.; Einfluß des Lichtes (Verda) 1392. — Elektrizitätsleitung in verd. Amalgamen (Skaupy) 1392. — Elektrolytische Darst. von Amalgamen (Smith u. Withrow) 1773.

Silber.

Relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von AgNO₃ in W., CH₃OH, A., Aceton u. deren binären Gemischen (Jones u. Rouiller) 87. — Uranylsilberchromat (Szilárd) 223. — Elektrochem. Äquivalent von Ag (Van Dijk) 397. — Darst. von kolloidales Ag₂O oder HgO enthaltenden Substanzen (Kalle & Co.) 436*. — Ionisation von AgNO₃ (Abegg u. Cumming) 525. — Allotropes Ag u.

seine Formen (Gallagher) 868. — Konstitution von AgNO_3 (Divers) 1097. — Verhalten von Farbstoffen gegen Hydrosole der Silberhalogenide (Lüppo-Cramer) 1098.

Kupfer.

Einw. geringer Mengen von Elementen in Kupfer auf seine Rkk. mit HNO_3 (Stansbie) 324. — Prozesse beim Lösen von Cu oder CuO in KOH (Antonow u. Malyschew) 325. — Entwässerung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Elektroschmelze (Müller, Spitzer) 397. — Diffusion von CuSO_4 -Lsgg. in Gelatine (Jegunow) 397. — Kupfer u. Phosphor (Heyn u. Bauer) 529. — Bandenspektren der Kupferhalogenide (Derichsweiler) 618. — Cuprosulfat (Foerster u. Blankenberg) 618. — B. von Kupferperoxyd durch Elektrolyse (Müller, Spitzer) 619. — Ammoniakalische Cu-Lsg. (Dawson) 325. 619. — Definierte Verb. von Cu u. Si (Vigouroux) 702. — Darst. von reinem Cu (Vigouroux) 794. — Cuprometaphosphat (Auger) 938. — Anodische Auflag. von Cu u. Hg (Shukow) 1243. — Metallische Substitution (Vandevelde) 1392. — Silicide des Cu (Rudolfi) 1393. — Reduktion von Cuprerverbb. durch Ferrosalze in ammoniakalischer Lsg. (Herrmann) 1394. — Silicierungsgrenze des Cu (Lebeau) 1394. — Passives Cu; anodisches Verhalten von Cu in NaOH (Müller) 1486. — B. von Doppelsalzen in Lösungsmitteln (Cambi) 1581. — Elektr. Leitfähigkeit u. thermoelektr. Kraft von Schwermetallverbb. (Bädeker) 1567.

Wismut.

Oxydation von Bi-Verbb. bei Ggw. von NaOH ; Natriummetawismutat (Guthier u. Bünz) 452. — Fünfwertiges Bi (Hutchins jr. u. Lenher) 938. — Wismutoxydulverbb. (Herz u. Guttman) 1177. Wismutjodid (Birckenbach) 1395.

Polonium.

Radioaktive Probleme (Greinacher) 529.

Cadmium.

Natriumcadmide (Kurnakow u. Kusnezow) 325. 869. — Nachweis von CdO bei hoher Temp. (Doeltz, Graumann) 1395.

Zinn.

Einw. von Stickstoffsulfid auf Metallchloride (Davis) 228. — Kolloidales, weißes

Zinnoxysulfid (Schmidt) 397. — Verteil. von SnCl_4 zwischen W. u. Xylol (Smirnow) 1098.

Molybdän.

Reduktion von Molybdänsäuren durch Mo; Titrierung d. reduzierenden Lsgg. durch KMnO_4 (Guichard) 228. — Kobaltmolybdate (Friedheim u. Keller) 898. — Polymolybdate: Stufenweise Neutralisation v. Ammonmolybdat (Sand und Eisenlohr) 452. — Einw. von Jodid-Jodat auf Ammonmolybdat (Sand und Eisenlohr) 458. — Gelbe Modifikation der Molybdänsäure (Graham) 795. — Komplexbildung in Molybdänsäurelsgg. (Rimbach u. Neizert) 938. — Verb. v. B mit Mo im elektr. Ofen (Binet du Jassonneix) 1773.

Wolfram.

Reine Wo-Mn-Legierungen; Darst. v. Wo (Arrivant) 12. — Fluoride des 6-wert. W (Ruff, Eisner u. Heller) 869. — Unbeständigkeit von Wolframaten in W (Wells) 939.

Titan.

Einfluß eines starken Magnetfelds auf das Funkenspektrum von Ti, Cr u. Mn (Purvis) 620. — Darst. von Titanetetrachlorid (Vigouroux u. Arrivant) 794. 1395. — Darst. von TiCl_4 aus Rutil (Ellis) 1098. — Elektrolyt. Potential v. Peroxyden (Mazzucchelli u. Barbero) 1810.

Vanadin.

Darst. von Hypovanadinsäurehydrat (Gain) 398. — Sulfate des 4-wertigen Vanadins (Gain) 620. — Vanadinverbb. (Rutter) 939. — V_2O_5 als Oxydationsbeschleuniger (Naumann, Moeser u. Lindenbaum) 1024.

Niob.

Niob (v. Bolton) 1487.

Gold.

Rk. zwischen Goldchlorid u. Formaldehyd bei Ggw. von NaOH (Vanino u. Hartl) 1099.

Palladium.

Halogenosalze des Pd (Guthier u. Woernle) 224. — Palladiumhydroxamine (Zeisel u. Nowak) 1177.

Iridium.

Iridiumverbb. (Rimbach u. Korten) 940.

Osmium.

Osmium (Paal u. Amberger) 1895. — Kolloidale Platinmetalle (Paal u. Amberger) 1896.

Ruthenium.

Halogenosalze des Rutheniums (Guthier u. Zwicker) 870.

Legierungen.

Legierung von Pd mit Cu (Ruer) 87. — Leichtflüssige Legierungen (Heine) 149. — Wismut-Thalliumlegierungen (Chikashige) 149. — Legierung von Pd mit Ag (Ruer) 150. — Legierungen von Pd mit Au (Ruer) 150. — Elektr. Widerstand von Legierungen (Willows) 225. 1177. — B. u. Spektrum von Metaldampf im elektr. Funken (Walter) 225. — Elektrolyt. Fällung von Bronsen (Curry) 226. — Elektr. Leitfähigkeit von Legierungen (Guertler) 326. — Konstitution von Cu-Sn-Legierungen (Shepherd u. Blough) 327. — Chem. Verbb. dreier Metalle unter sich (NaK₂Hg, u. NaCdHg) (Jä-necke) 454. — Leichtflüssige Legier. (Meyer) 529. — Legierungen von Cu u. Ni (Guertler u. Tammann) 620. — Legierungen von Zn mit Th u. Fe (v. Vege-

sack) 620. — Dest. der Legier. von Ag mit Cu, Sn u. Pb (Moissan u. Watanabe) 702. — Legierungen von Pb mit Thallium (Lewkonja) 941. — Legierungen von Pd mit Pb (Ruer) 941. — Legierungen von Pb mit Tl u. Indium (Kurnakow u. Puschin) 1248. — B. einer fl. K-Na-Legierung durch Bodenelektrolyse (Bassett) 1245. — Binäre u. ternäre Legierungen von Sn, Pb, Bi und Cd (Stoffel) 1810. — Legierungen des Ag mit Pb u. Sn (Petrenko) 1811. — Legierungen von Ag mit Fe, Ni u. Co (Petrenko) 1812. — Leitfähigkeit von Legierungen u. Elektronentheorie (Schenck) 1581. — In nickel- u. zinnreichen Legierungen enthaltene Verbb. (Vigouroux) 1664. — Platinamalgame (Moissan) 1664. — Legierungen von Ni u. Sn (Vigouroux) 1664. — Potential u. Natur der Metalllegierungen (Puschin) 1724. — Legierungen von Cu mit Ni u. Au; Leitfähigkeit der festen Metallagg. (Kurnakow u. Shemtschushny) 1727. — Fe u. As (Friedrich) 1729. — Zn u. As (Friedrich u. Leroux) 1729. — Ni u. As (Friedrich) 1730. — Elektrolyt. Abscheidung von Ni-Zn-Legierungen (Schoch und Hirsch) 1773. — Energieänderungen beim Verd. von Zn- u. Cd-Amalgamen (Richards u. Forbes) 1774.

IV. Organische Chemie.**I. Aliphatische Verbindungen.****Allgemeines.**

Veränderung der Farbe bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen (Hantzsch u. Glover) 226. — Farbe u. Konstitution (Kauffmann) 226. 942. — Mesohydrie (Oddo) 622. — Farbe u. Ionisation (Vignon) 942. 1775. — Van't Hoff-Wislicenusche Konfigurationslehre (Michael) 1025. — Optische Wrkg. konjugierter ungesättigter Gruppen (Brühl) 1124. 1178. — Berechnung von physik.-chem. Konstanten (Redgrove) 1616. — Substanzen mit mehreren festen u. fl. Phasen (Vorländer) 1775. — Einfluß der Ringbindung auf Beständigkeit von Komplexverbb. (Tschugajew) 1178.

Kohlenwasserstoffe und Nitrohalogen-derivate.

Explosive Verbrennung von KW-stoffen (Bone, Drugman u. Andrew) 828.

Elektrolytische Darst. von Chlf. (Treichninski) 18. — Verhalten des Chlf. zu Methylen- u. Methenylgruppen (Kötz u. Zörnig) 228. — Symm. tertiäre α -Dinitroparaffine (Bewad) 280. — 1,4-Halogenäther u. 1,4-Dihalogenverbb. von Butan (v. Braun u. Beschke) 328. — Beziehung zwischen dem Atomvol. in Verbb. beim F. und ihrer Wertigkeit (Le Bas) 899. 1100. — Neues Oktan (Clarke) 624. — Schmelzpunkt von Methanhomologen (Tsakalotos) 702. — Hexyljodid aus Mannit (Michael u. Hartman) 795. — Octane aus Steinkohlenölen (Ahrens) 1100. — Identität der vier Wirkungseinheiten des C-Atoms (Henry) 1812. — Schmelz- u. Siedepunkte aliphatischer u. aromatischer KW-stoffe (Hinrichs) 1812.

Einw. von HNO₃ auf Isobutylen (Ssidorenko) 899. — Rkk. von Natriumamid (Meunier u. Desparmet) 1101.

Konstitution der Acetylidverbb. (Law-

rie) 231. — Verb. von C u. H bei hoher Temperatur (Pring u. Hutton) 228. 1897.

Alkohole und Äther.

Reduktions- u. katalyt. Wrkg. von amorpher Kohle gegen Alkohole (Senderens) 1245. — Durch Holzkohle bewirkte katalytische Rkk. (Lemoine) 1246.

Krystallalkoholate (Menschutkin) 871.

Spezifische Wärmebest. an reinen Alkoholen, Gemischen derselben u. mit W. (Bose u. Müller) 233. — Darst. von einfachen Äthern (Van Hove) 234. — Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit W. u. beim Vermischen von Alkoholen (Bose, E. u. M.) 234. — Molekulare Verb. des CaCl_2 (Menschutkin) 329. — Leitfähigkeit der Gemische von Br u. Ä. (Plotnikow) 454. — Theorie der Lagg. (Holmes) 13. 625. — Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten u. absol. A. (Kreman) 702. — Natriumäthylat (Oechsner de Coninck u. Chauvenet) 1397. — Molekularzustand von Fl. (Dunstan u. Thole) 1568.

α, α -Dichlorisopropylalkohol; Darst. des Dichloraldehyds (Wohl u. Roth) 625. — Äthyläther des α, α -Dichlorisopropylalkohols; Dibromacetaldehyd (Freundler) 1102. — Best. von Schmelzpunkten bei tiefen Temp. (Guttmann) 1664.

Darst. von optisch-aktivem Butylalkohol (Meth) 942. — Überführung der gesättigten primären Alkohole in SS. (Fournier) 1179. — Synthese und Entwässerung von Dimethylisopropylcarbinol (Henry) 1102. 1487. — Sekundäre Alkohole der C_7 -u. C_8 -Reihe (Muset) 1313. n-Dibutylcarbinol (Malengreau) 1398. — n-Äthylhexylcarbinol (Gérard) 1398. — n-Propylamylcarbinol (Pexters) 1398.

Estersalze von Fettsäuren mit Cholesterin u. Phytosterin (Jaeger) 13. — Fl. Krystalle von Cholesterylpropionat (Wallerant) 88. — Schraubenförmige Einwicklung bei krystallisierten Körpern (Wallerant) 88. 460. — Cholesterin (Windaus) 626. — Oxydation des Cholesterins (Oxycholesterine, Cholsäure) (Lifschütz) 627. Stigmasterin, ein Phytosterin aus Calabarbohnen (Windaus u. Hauth) 329. — Phytosterylacetatrk. zur Best. der Verflüchtung von tierischen Fetten mit pflanzlichen (Jaeger) 703.

Methylheptylcarbinol (Van Gysegem) 529. Äthylpropenyläther (Tschitschibabin) 89. 796. — Diäthyläther etc.; Umwandlung von Äthylenglykol in Acetaldehyd (Faworski) 15. — Konstitution von Dioxyäthyl (Paternò u. Spallino) 1108.

— Darst. von Äthylenglykol etc. (Henry) 1314. — Verseifung der Ester mehrsauriger Alkohole (Meyer) 1776.

Einw. von HCl auf Isobutenoxyd (Henry) 89. — Anlagerung von HCl an Isobutylenoxyd (Krassuski) 1399.

Darst. von β -Glykolen aus Aldolen durch Einw. magnesiumorgan. Verb. (Franke u. Kohn) 627. — Darst. von Alkoxyglykolen (Béhal u. Sommelet) 680*.

Gleichgewicht bei der Esterbildung u. gegenseitige Verdrängung von Glycerin u. a. Alkoholen (Berthelot) 235. — Herst. von Monochlorhydrin aus Glycerin (Deutsche Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft) 774*.

Alkoholyse von Fetten (Haller) 151. — Theorie des Verseifungsprozesses (Lewkowitsch) 330; (Fanto u. Stritar) 1488. — V. von Dierucin im Rüböl (Reimer) 703. — Synthese u. Abbau von Glyceriden (Grün u. Schacht) 1777; (Grün u. Theimer) 1779.

Natürliche u. synthetische Glycerinphosphorsäuren (Tutin u. Hann) 530. — Lecithinhaltiges Präparat; Gewinnung von Lecithin (Ziegler) 1164*. — Beziehung von Elektrolyten zu Lecithin u. Cephaelin (Koch) 1665.

Synthese von natürlichem Erythrit (Lespieau) 943. — Kriterium der Reinheit von Mannit (Carletti) 704. — Krystallisierte l-Idit. (Bertrand u. Lanzenberg) 454. — Sorbierit (Bertrand) 1665.

Mineralsäureester.

Einw. von Alkylsulfaten auf die Nitrite der Alkalien u. alkal. Erden (Ray u. Neogi) 235. 704. — Esterifikation von As_2O_3 durch Alkohole u. Phenole (Auger) 400. — Acetylnitrat (Pictet u. Khotinsky) 1025. 1246. — Wrkg. von H-Ionen bei der B. von sauren Alkylsulfaten aus den neutralen durch W. im heterogenen System (Kreman) 1103.

Schwefel-, Selen- u. Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Elektrolytische Darst. von Dialkyldisulfiden (Price u. Twiss) 331. — Sulfide u. Carbamate bei tiefer Temperatur (Peters) 1314.

Acylierte Allylamine (Diels u. Beccard) 235. — Allylcyanid und Allylsenöl (Pomeranz) 704.

Ester der Orthotrithioameisensäure (Holmberg) 1781.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Nitrierung von gesättigten KW-stoffen mit

2 Isopropylgruppen (Konowalow) 400.
— Gefärbte u. farblose Salze aus Dinitro-
körpern (Hantzsch) 1889.
n-Butylennitrosit u. n-Butylendiamin (Dem-
janow) 628. — Darst. von acidierten
Aminocalkylestern (Riedel) 1001*. — Subst.
Hg - Ammoniumverbb. (Charitschkow)
1730. — Diazoaminomethan (Dimethyl-
trian) (Dimroth) 39. — Aliphatische Azo-
u. Nitrosoverbb. (Wieland) 1665.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

B. von organ. P-Verbb. (Berthaud) 628.
1400. — Additionsprodd. von Trialkyl-
phosphinen, -arsinen und -stibinen
(Hantzsch u. Hibbert) 1668.
Tetramethylarsoniumjodid u. seine phar-
makolog. Wrkg. (Bürgi) 152.
B. von Hg-Alkylen (Tafel) 17. — Eisen-
carbonyl; Einw. von Licht u. Wärme
auf Eisencarbonyl (Dewar u. Jones)
1179.
Bildungswärme der individuellen, haloge-
nierten, magnesiumorgan. Verbb. aus den
Elementen u. Wärmetönung bei der Darst.
(Tschelinzew) 331. — Thermochem.
Unters. der Zers. von magnesiumorgan.
Ä.-Komplexen durch W. (Tschelinzew)
331. — B. von Organomagnesiumverbb.
(Reychler) 455. — Einfluß von Radi-
kalen auf den Charakter der Komple-
mentärvalenzen des O (Tschelinzew) 704.
— Isomeriefall unter den Oxonium-
verbb. (Tschelinzew) 948. — Konstitu-
tion der Amin- u. Ä.-Organomagne-
siumverbb. (Grignard) 1781.

Aldehyde.

Diphenylhydrazone von Aldehyden (Mau-
renbrecher) 18. — Hydrogenisation von
Hexamethylentetramin durch Katalyse
(Grassi) 237. — Darst. beständiger
Verbb. aus Aldehyden u. Hydrosulfiten
(Badische) 682*. — Formaldehydsulfoxy-
late (Farbwerke) 855*. — Entw. von
gasförmigem Formaldehyd aus polyme-
risiertem (Farbenfabriken) 1164*. —
Verbb. von Thioschwefelsäure mit Al-
dehyden (Schmidt) 1104. 1488. — Darst.
von Formaldehyd u. Ameisensäureme-
thylester (Goldschmidt) 1648*. — Kon-
densation von Formaldehyd mit Hydr-
azinhydrat (Stollé) 1671.
Chem. Wrkkg. des Lichts (Ciamician u.
Silber) 91. — Einw. von HCN auf Al-
dehydammoniak (Ciamician u. Silber)
238. — Aldol, Pentaerythrose u. Einw.
von Cu-Acetat auf Hexosen (Mc Leod)
705. — Kondensation von Äthoxyacet-

aldehyd mit Acetaldehyd (Eissler u.
Pollak) 706. — Halogenderivv. von
Acetaldehyd; Bromierung von Paral-
dehyd, Bromacetal (Freundler u. Ledru)
1180. — Halogenderivv. von Acetalde-
hyd (Freundler) 1180. — Chlorierung
des Paraldehyds u. Butyrylchloral (Freund-
ler) 152. 1568. — Zers. von Chloral-
hydrat durch NaOH (Weston u. Ellis)
1671.

Darst. eines ungesätt. Aldehyds aus dem
Formisobutyrylacetaldol; Kondensation des
Formisobutyrylacetaldols mit Formaldehyd
(Busch u. Goldenthal) 707. — Aldol
aus Methyläthylacetaldehyd u. Form-
aldehyd; Verhalten gegen KOH (Neu-
städter) 1247. — Trimethylacetaldehyd
(Samec) 1814. — Einw. von Br auf po-
lymere Aldehyde (Franke) 1400. — Darst.
von acyclischen Aldehyden (Bagard)
1782. — Umwandlung von Aldehyden
in Ketone durch Diazomethan (Schlotter-
beck) 796. 1792.

Vergärbbarkeit von Methylglyoxal (Mayer-
Karlsbad) 531. — Monomolekulares u.
trimolekulares Glyoxal (Harries und
Temme) 629. — Oxalaldehyd (Henry)
1788. — Aldol aus Äthoxyacetaldehyd
(Fried) 797. — Umwandlungsprodd. des
Succindialdehyds (Harries u. Krütsfeld)
18. — Aminomilchsäurealdehyd (Wohl-
u. Schweitzer) 531. — Darst. von Aldol
u. Crotonaldehyd (Grignard u. Reif) 1400.

Ketone.

Bildungsgeschwindigkeit der Ketoxime
(Petrenko-Kritschenko u. Kantschew) 831
Verbb. von Metallchloriden mit organ.
Verbb. (Thomas) 1248. — Einw. von
Na auf Aceton (Bacon u. Freer) 1568.
— Tetrabromderivat u. Superoxyd des
Methyläthylketons (Pastureau) 455. 944.
Dimethylketen (Staudinger u. Klever) 1260.
— β -Chloräthyl- u. Vinylketone (Blaise
u. Maire) 1488.
Pinakolin aus dem Pinakon des Methyl-
äthylketons (Braun u. Kittel) 19. —
Best. von Isomerisationen (Delacre) 455.
— Acetat d. Pinakolinalkohols (Delacre)
456. — Nitrosoverbb. der cyclischen
Acetonbasen (Kohn u. Wenzel) 456.
Synthese von α -Diketonen (Tschugajew)
707. — Kondensation von Oxalester mit
Dimethylketol (Diels u. Stern) 1731. —
Diacetylmonoxim u. Spaltung seiner Ben-
zoylverb. (Diels u. Stern) 1732.
Thioderivv. d. Ketone (Fromm u. Ziersch) 20.

Säuren.

Umsetzungen der α -Bromfettsäurephenyl-

- u. -kresylester mit Natriumphenolat u. -kresolaten (Bischoff) 92. — Abnorme Rkk. bei der Einw. von Halogenalkylen auf Salze (Wegscheider u. Frankl) 1671. — Mol.-Refr. v. Säureamiden (Schmidt) 1676.
- Ebullioskop. Verhalten aliphatischer SS. mit anomalen Dampfdichten (Beckmann) 21.
- Darst. von Formiaten aus festem Ätzalkali u. CO (Elektrochem. Werke) 882*. — Darst. von konz. Ameisensäure aus Formiaten (Nitritfabrik Cöpenick) 1469*. 1470*. — Einw. von einbasischen Fettsäuren auf Ätherate; Verbb. von MgBr , und MgJ , mit einbasischen Fettsäuren (Menschutkin) 1738.
- Deriv. der Fulminursäure (Palazzo und Tamburello) 26. — Konstitution der Knallsäure (Jowitschitsch) 457. — Knallsäurebildung (Wieland) 797. — Nitril-oxide (Wieland) 1677.
- Pseudodiazooacetamid (Curtius, Darapsky und Müller) 23. — Anlagerung von organ. Halogeniden an AgNO_3 (Scholl und Steinkopf) 457. — Ionenrkk. in Aceton (Dutoit u. Demierre) 458. — Adsorptionsverb. von basischem Praseodymacetat mit Jod (Orlow) 533. — Einw. von CO_2 auf wss. Bleiacetatlgg. (Altman) 630. — Geschwefelte Essigsäure (Houben u. Pohl) 1489. — Verhalten v. Na u. Na-Alkoholaten gegen Essigsäure-ester (Higley) 1532. — Verbb. v. MgBr , u. MgJ , mit Säurederiv. (Menschutkin) 1534. — N-haltige Deriv. der Trichlor-essigsäure (Spiegel, L. u. P.) 1569. — Fettsäure Salze u. Wertigkeit von Br (Glassemann) 707. — Verb. von Essigsäure mit HBr (Tschitschibabin) 798. — Löslichkeit von AgNO_3 in Nitrilen (Scholl) 1026. — Trisbisdiazomethan-tetracarbonsäure und das entsprechende Bisdiazomethan (Curtius, Darapsky u. Müller) 1026. — Acethydroxamsäurechlorid (Wieland) 1680. — Synthese des Nitroacetonitrils; halogenierte Amid-oxime (Steinkopf und Bohrmann) 1733. — Trichloracetimidomethyläther (Steinkopf) 1735. — Hydrolytische Zers. von Chloressigsäure durch W. u. Alkali u. Einfl. von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Senter) 1784.
- β -Quecksilberdipropionsäure (Fischer) 798. — Geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- u. Isocaprionsäure (Houben u. Pohl) 1736.
- Einw. der α, α -Dimethyl- β, β -dibromsäuren auf Alkalicarbonate (Courtot) 96.
- Zerlegung der α -Bromisocaprionsäure und α -Bromhydrozimsäure in die opt.-akt. Komponenten (Fischer u. Carl) 97.
- α -Bromönanthylsäure (v. Braun) 329. — Darst. v. hochmolekularen Monojodfettsäuren (Farbenfabriken) 434*. — Geruch-, geschmacklose und haltbare Jodpräparate (Farbenfabriken) 778*. — Hydrolyse des palmitinsäuren Na (Holden u. Schwarz) 799; (Cohn) 1401.
- Beziehung zwischen Absorptionsspektren u. opt. Drehung. Wrkg. der Ungesättigtheit u. der Stereoisomerie (Stewart) 1181. — Verhalten der OO_2H -Gruppe bei der Hydrierung (Eijkman) 1616. — Einw. von Hg -Acetat in Eg. auf Fettsäuren mit Äthylenbindung (Leys) 1784. — Katalyt. Hydrierung v. ungesätt. Estern (Darzens) 1181. — Mono- u. Dialkylcyanvinyllessigsäuren (Guaracchi) 458. — Fl. Krystalle von NH_4 -Oleat (Wallerant) 24. — Konstitution der Ölsäure (Harries) 24. — Spaltung der Ölsäureozonide (Harries u. Türk) 24.
- Rolle der Metallhydride bei Reduktionen; Zus. von Fetten u. Tranen (Fokin) 152. Ungesättigte SS. der Sorbinreihe; Umwandl. in cycl. KW-stoffe (Döbner) 533. Ä. des Glykolsäurenitrils (Sommelet) 400. — Darst. von Oxynitrilen ROCH_2CN (Gauthier) 400. — Darst. von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure (Kalle & Co.) 856*. — Ä. mit komplexen Funktionen (Sommelet) 871. — Methintri-thioglykolsäure (Holmberg) 1617. — Mercaptalsäuren (Holmberg u. Mattison) 1617. Äthylactyllactat (Jungfleisch u. Godchat) 1815. — Butyrolacton u. asym. Dimethyl-bernsteinsäureglykol (Henry) 708. — δ -Chlor- γ -valerolacton etc. (Leuchs u. Spletatösser) 535. — Dilactone (Fittig) 1618.
- Niederreißen von Ammoniumoxalat durch die Oxalate der seltenen Erden (Baxter u. Griffin) 459. — Komplexe Verbb. v. Oxalendiamidoxim (Tschugajew u. Surenjanz) 709. — Darst. von Oxalsäure aus Zucker u. HNO_3 (Neumann u. Moesser) 1606*. — Darst. von Dialkylmalonaminsäureestern (Schering) 1232*.
- Einw. von Bernsteinsäure auf $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; schwarze Modifikation von Chromsesquioxid (Werner) 331. — Beständigkeit von Metallaminverbb. (Tschugajew) 708. Gegenseitige Umwandlung der aktiven Brombernsteinsäure u. Asparaginsäure (Fischer u. Raske) 1815.
- Adipinsäureanilid (Bödtker) 158.
- Trennung von α, α - u. β, β -Dimethyladipinsäure (Crossley u. Renouf) 239.
- Einw. von NH_3 auf Itacon- u. Pyrocinchonanhydride (Rossi) 1028. — Inver-

Aminosäuren.

- sionsvermögen von Pseudosäuren mit komplexer Funktion (Torrese) 875. — Ricinolsäure (Grün) 536. — Einfluß von Substituenten auf die opt. Aktivität von Äpfelsäureamid (Frankland u. Done) 710.
- α, γ -Dioxyglutarsäuren (Kiliani u. Matthes) 1816. — α, α, γ -Trimethyl- u. $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethyltricarballoylsäure u. α, δ -Dimethylbutan- α, β, δ -tricarbonsäure (Henstock u. Sprankling) 1401. — Krystallisieren von Äthantetracarbonsäure (Aleksjew) 875.
- Drehungssteigerung u. -umkehrung; Salze vom Typus des Brechweinsteins (Grossmann) 480. — Einw. von Substituenten auf die opt. Aktivität von Weinsäureamid (Frankland u. Twiss) 711. — Optische Übereinanderlagerung (Patterson u. Kaye) 712. — Benzaldehyd u. Toluylaldehydderivate der Oxyssäuren (Van Ekenstein u. Blanksma) 714. — Krystallform u. opt. Eigenschaften des Salzes $\text{Pb}(\text{SbO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (Karandjew) 1182. — Opt. Drehung des Jodoniumtartrats (Pribram) 1402.
- Kondensation von Oxyssäuren mit Formaldehyd unter d. Einw. von Pikrinsäure (Orlow) 1182. — Einw. der Aldehydreaktionen auf Glyoxylsäureäthylester (Simon u. Chavanne) 401.
- Deriv. der δ -Ketonsäuren (Guareschi) 332. — Bisacetessigesteroxalsäurehydraton (Bülou u. Lobeck) 944. — Synthese d. γ -Monochloracetessigesters (Picha) 944. — Kondensation v. Acetessigester u. Formaldehyd in Ggw. von NaOH (Orlow) 1182. — Desmotrope Formen des Acetessigesters bei tiefen Temperaturen (Stobbe) 1881. — Molekulargewicht von Acetessigester in geräucherndem Chlf. (Stobbe u. Müller) 1882.
- Disubstituierte Acetessig- u. Malonsäureester (Meyer) 401. — Verseifungsgeschwindigkeit von Keto- u. Oxyssäureestern (Goldschmidt u. Scholz) 876. — Darst. der amidsubstituierten Malon- u. Acetessigsäuren (Meyer) 1248.
- Synthese von β -substituierten β -Keton-säurenitrilen (Moreau u. Lazennec) 1402.
- γ -Aldehydsäuren (Blaise u. Courtot) 98. Tarttronsäuresynthese (Benary) 1249.
- Kondens. v. Oxalacessigester mit Cyanessigester in Ggw. v. Piperidin (Schmidt) 461.
- Paarung der Glucuronsäure mit optischen Antipoden (Magnus-Levy) 552.
- Darst. von 3,12-Diketostearinsäure (Gold-sobel) 916*. — Pyrane; α, α' -(Diketopime-linsäuren (Blaise u. Gault) 1183. — Di-acetylcyclohexansäure (Harries u. Kircher) 1622.
- Verbb. von Aminosäuren u. NH_3 (Bergell) 1817. — Verhalten von Eiweißspaltungs-prodd. u. Zuckerarten gegen Ozon (Harries u. Langheld) 1545.
- Elektrolyse des Glykokolls (Kühling) 879.
- Einw. von Reduktionsmitteln auf Cholsäure (Ekbom) 402. — Novain (Kutscher) 153. 403.
- Waldensche Umkehrung (Fischer) 876. — Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von α -Amino- u. Iminosäuren (Stadnikow) 1184. — α -Amino- u. Iminosäuren (Ciamician u. Silber) 1622.
- α -Amino- γ -oxybuttersäure (Fischer u. Blumen-thal) 713. — B. von Isoserin (Neu-berg u. Mayer) 1029. — Aktive Formen von Serin, Isoserin u. Diaminopropion-säure (Fischer u. Jacobs) 1818.
- Einfluß von Temperatur u. Konzentration auf die Drehung von Monoalkylaspar-taten (Piuhi u. Magli) 1105.
- Anwendung der Grignardschen Rk. auf Asparaginsäureester (Paal u. Weiden-kaff) 393. — Affinitätskonstanten von Aminocarbon- u. Aminosulfosäuren, mit Methylorange best. (Veley) 403. 1402.
- Glutamin (Schulze) 462.
- Kondens. der Acetylenester mit Aminen (Moreau u. Lazennec) 25. 562.
- Oxaminessigsäure als Oxydationsprod. von Glycylglycin (Kraemer) 462.
- Polypeptide aus d-Alanin (Fischer und Schulze) 1106; (Fischer) 1785. — Fer-mentative Spaltung v. Dipeptiden (Euler) 1819. — Verh. von Polypeptiden gegen Pankreassaft (Fischer u. Abderhalden) 1584.

Kohlehydrate.

- Kohlehydrate (Pfeiffer) 1882.
- Einw. alkal. Cu-Lsg. auf das Drehungs-vermögen der Zucker, höheren Alkohole u. Oxyssäuren (Grossmann) 25. — B. von Formaldehyd bei der Verbrennung von Zucker (Trillat) 463. 630. — Benzalderiv. der Zucker u. Glucoside (Van Ekenstein u. Blanksma) 714. — Bezeichnung von opt. Antipoden durch d u. l (Fischer) 799.
- Zers. von Traubenzucker durch Zinkhydr-oxyd-Ammoniak bei Ggw. von Acet-aldehyd (Windaus) 100. — Addition v. Alkylhaloiden an alkylierte Zucker u. Glucoside (Irvine u. Moodie) 333. — Einw. von Na-Arsenat auf die Vergärung von Glucose durch Hefesaft (Harden u. Young) 588. — Einw. von Zinkhydroxydammo-niak auf Zuckerarten (Windaus) 1107. — Einfluß von Formaldehyd auf die Drehung von Glucose in bezug auf die

- Theorie der Multirotation (Landini) 1820. — Redukt. von Zuckern mit Ca (Neuberg u. Marx) 1821. 1408. — Glucose u. ihre Phenylhydrazone u. Oxime (Behrend) 1535. — Osmot. Druck u. Gefrierpunkterniedrigung von Glucose-lagg. (Morse, Fraser u. Lovelace) 1536. — Von Hefesaft aus l. Phosphaten gebildete organ. P-Verbb. (Young) 1682.
- Alkylierung von d-Fructose (Purdie u. Paul) 1250. — Viscosität der Legg. von Saccharose u. invertiertem Zucker (Pellet u. Fribourg) 831. — Abbau der Raffinose zu Rohrzucker u. d-Galaktose (Neuberg) 1920. 1408.
- Herst. von Verbb. der Stärke u. der Cellulose mit Formaldehyd (Blumer) 383*. — Diastatische Versuckerung der Stärke (Van Laer) 946. — Kolloidale Eigenschaften der Stärke (Fouard) 1029.
- Physiko-chem. Unters. von Glykogen (Bottazzi u. d'Errico) 101.
- Darst. von acetylierten Nitrocellulosen (Lederer) 438*. — Hydrolyse von Nitrocellulose und Nitroglycerin (Silberrad u. Farmer) 538. — Cellulose (Wichelhaus u. Vieweg) 800. — Einw. verschiedener Agenzien auf die Cellulose (Grandmougin) 946. — Kollodiumwolle (Lunge) 947; (Guttmann) 1029. — Celluloseester (Berl u. Smith) 1108. — Löslichk. der Nitrocellulose (Stepanow) 1109. — Theorie d. Nitrierung v. Cellulose (Ssaposchnikow) 946. 1185. — Zers. der Nitrocellulose unterhalb des Entflammungspunktes (Ssaposchnikow) 1185. — Reduktionsvermögen von Cellulosearten (Schwalbe) 1490. — Celluloseperoxyd (Cross u. Bevan) 1587. — Acetylderivate der Cellobiose; Acetylierung von Oxy-cellulosen (v. Hardt-Stremayer) 1570. — Acetylcellulose (Doht) 1736.
- Derivate der Kohlensäure.**
- Kohlensuboxyd (Diels u. Meyerheim) 631. — Zusammendrückbarkeit u. Kondensation von CO_2 -H-Gemischen (Verschaffelt) 447. — Dampfdruck des Kohlensäureschnees (du Bois) 948. — Verbb. von MgBr_2 u. MgJ_2 mit Derivv. der CO_2 (Menschutkin) 1736.
- Darst. von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren (Traube) 438*.
- Thiokohlensäure u. Salze (O'Donoghue u. Kahan) 539. — Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphat. Alkoholsäuren (Holmberg) 1490.
- Verb. von Thiocarbamid u. KJ (Werner) 384. — Einw. von Säurechloriden auf Thioharnstoffe (Dixon u. Hawthorne) 1109. — Guanidincarbonat, Best. u. Verwendung in der Analyse (Grossmann u. Schück) 153. — Bromcyan u. Hydroxylamin (Wieland u. Bauer) 1683. — Einw. von Säureanhydriden auf Kreatin u. Kreatinin (Urano) 462. — Cyanurderivv. (Finger) 1080. — Vereinigung von C u. elementarem N (Berthelot) 1111. — Addition von Dicyandiamid an anorgan. Salze (Grossmann u. Schück) 28. — Carb-ylamine u. Nitrile (Lemoult) 403. — CN- , HCN- u. C_2H_5 -Gleichgewicht (v. Wartenberg) 800. — Beständigkeit von Carb-ylaminen (Guillelard) 948. 1787. — Alkylierung von Metalcyaniden (Guillelard) 1186. — Tetramethylplatinocyanür (Milbauer) 1186. — Explosion von HCN (Pollacci) 1403. — Eisen-cyanverbb. (Hofmann) 1571.
- Vermeidung der Zers. von Alkalicyanat-lagg. beim Erwärmen (Siepermann) 1559*. — Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure (Muller) 27. — Strukturisomere Salze d. Rhodanwasserstoffsäure u. HNO_3 (Werner) 1112. — Diisorhodonatodipropylendiamin- u. Dipropylendiamindiamminkobaltsalze (Werner u. Dawe) 1114.
- Harnsäure und Derivate.**
- C-C-Dialkylbarbitursäuren (Farbwerke) 198*; (Farbenfabriken) 774*. — Aciditätskonstante von Ureiden u. Harnsäurederivv. (Wood) 539. — Körper der Zus. von Carboxalkyldialkylbarbitursäure (Traube) 596*. — Farblose, gelbe u. rote Salze aus Nitroketonen (Hantzsch) 1687.
- Verbb. der Harnsäure mit Formaldehyd (Nicolai) 949. — Fermentative Harnsäurezers. durch tier. Organe (Wiechowski) 1250. — Affinitätskonstanten von Xanthin u. seinen Methylderivv. (Wood) 540. — Kaffeinderivate (Brissemoret) 1030. — Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ auf Kaffein etc. (Schulze) 1786.

II. Carbocyclische Verbindungen.

Formanalogie u. Mischbarkeit beistellungs-isomeren Benzolderivv.; Krystallformen der Nitrodibrombenzole (Jaeger) 27. — Einfl. der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit (Petrenko-Kritschenko) 714. 1737. — Auxochromtheorie; Sulfogruppe als Fluorogen (Kaufmann) 1115. — Körperfarbe u. Konstitution bei Säuren, Salzen u. Estern (Kaufmann) 1116. — Wechselseitiger Austausch aromatischer Radikale (Meyer u. Pfoten-

hauer) 1415. — Kauffmanns Fluorescenz- u. Auxochromtheorie (Hantzsch) 1885.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Octomethylen.

Geschwindigkeit von chem. Rkk. in den Polymethylenreihen (Menschutkin) 834. Cyclooctanreihe (Willstätter u. Veraguth) 1186.

B. eines Tetramethylenringes aus sym. Dimethylacetondicarbonsäureester Schroeter u. Stassen) 1822.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit u. die Valenzstärke seiner Substituenten u. des Kohlenstoffs (Obermiller) 950. — Fluorescenz von Benzolderivv. (Stark u. Meyer) 1526.

Kekulé'sche Hypothese (Vidal) 1787.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

1,3,5-Trijod-2-chlorbenzol (Green) 632.

Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen (Law u. Perkin) 1188. — Scheidung der aromat. KW-stoffe durch fraktionierte Fällung aus alkoh. Lsgg. (Charitschkow) 1738. — Chlorierung organ. Körper bei Ggw. von Thalliumchlorür (Thomas) 714. — Kryoskopisches Verhalten von Jododerivv. in Ameisensäure (Mascarelli u. Martinelli) 1822. — Bildungswärme von organ. Fluorverb. (Swarts) 384. — Derivv. von tert. Amylbenzol (Gleditsch) 463. — Derivv. tert. o- u. p-Butyltoluole (Kozak) 1787.

N-haltige Derivate der KW-stoffe:

Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Löslichkeit isomerer Verb. (Bogojawlenski, Bogoljubow u. Winogradow) 1788. — Oxydation v. o-Nitrotoluol an der Seitenkette mit MnO_2 u. H_2SO_4 (Badische) 383*. — Nitrierungsverf. (Witt u. Utermann) 158. — Darst. v. primären Dinitro-KW-stoffen (Ponizio) 164. — Modifikationen von o-Nitrotoluol (v. Ostromisslensky) 834. — Redukt. v. Nitrobenzol durch fette Alkohole im Licht (Ciamician u. Silber) 408. — Schwefelammonium u. die Sulfide des Na als partielle Redukt.-Mittel für aromat. Polynitroverb. (Brand) 404. — Einführung von Halogenatomen in den Benzolkern bei der Redukt. von aromat. Nitrokörpern

(Blanksma) 468. — Nitrodijodbenzol (Körner und Contardi) 541. — Reduktionsmethode (Weyl) 541. — Nitrotribrombenzol (Körner u. Contardi) 542. — 2 Modifikationen des o-Nitrotoluols (Knövenagel) 801. — Verwend. v. Acetanhydrid beim Nitrieren (Orton) 879. — Reduktion mit amorphem P (Weyl) 1080. — Darst. einer Hg-Verb. von o-Nitrotoluol (Reissert) 1294*. — Darst. einer Diquecksilberverb. v. o-Nitrotoluol (Reissert) 1295*. — Unterkühlte Fl. (Young u. Burke) 1788.

Darst. des symm. Hexanitrodixylamins (Blanksma) 464.

Aktivierung der Äthylmethylbenzylphenylammoniumbase (Wedekind u. Fröhlich) 834. — s-Tribrom-1-nitroaminobenzol (Smith u. Orton) 1189. — Asymm. NH_4 -Salze der p-Phenetidinreihe u. Aktivierung des Methylallylbenzyl-p-äthoxyphenylammoniums (Wedekind u. Fröhlich) 1251. — Asymm. NH_4 -Salze des p-Anisidins (Fröhlich u. Wedekind) 1252. — Darst. von Acetyltriphenyltriamin (Imbert u. Consortium für elektrochem. Industrie) 1366*.

Spaltung von N-N'-Diarylmethylen-m-diaminen (Bischoff und Fröhlich) 154. — Gechlorte Amidine (Badische) 197*. — Verbrennungs- u. Bildungswärme von Aminen (Lemoult) 236. 1492. — Cyanacetylmonochloraniline u. entsprechende Oxamsäuren (Piccinini und Delpiano) 335. — Kondensation der 3 Nitroaniline mit p-Nitrosobenzaldehyd (Alway u. Gortner) 386. — Einfluß von Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Aminoxyden (Bamberger u. Rudolf) 464. 714. — Nitrierung von Anilin u. seinen Derivaten (Tingle u. Blanck) 632. — Alkylacylverb. mehrfach halogener aromat. Amine (Badische) 681*. 682*. — Emeraldin (Nover) 802. — Autoracemisierung von aktiven NH_4 -Salzen (v. Halban) 953; (Wedekind) 954. — N-N'-Dialkylmethylen-diaryldiamine und Homologe (Fröhlich) 1080. — Löslichkeit der Hydrate von $MgBr_2$ u. MgJ_2 ; Verb. mit Anilin u. Phenylhydrazin (Menschutkin) 880. 1190. — o-Nitroanilin (Leuchs) 1190. — Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin o-Chlornitrobenzol (Kremann) 1253. — Aktivierung des N-Butylmethylbenzylphenylammoniums (Fröhlich u. Wedekind) 1789. — o-Tolyläthylamin (Blumenfeld) 1788.

b-b'-Disazokombinationen des p-Phenylendiamins mit heterocyclischen Komponenten (Bülow u. Busse) 102. — Einfl.

- der Substitution auf die B. von Diazo-amino- und Aminoazoverbb.; teilweise methylierte 4-6-Diamino-m-xylene (Morgan u. Micklethwait) 1403.
- Einw. v. H_2O_2 auf Diphenylamin in H_2SO_4 (Udachow) 406.
- Elektrochem. Reduktion v. o-Nitroacetanilid (Brand u. Stohr) 466. — Tertiäre Amidine: Phenylaminoäthylloxymethylphenyliminophenylamin (Pozzi - Escot) 1404. — Darst. von Monoacetyltriaminobasen der Benzolreihe (Farbenfabriken) 1607*. — Hydroxamsäuren (Marquis) 638. — Phenylbiurete u. Biuretrk. (Schiff) 954.
- Darst. von aromat. Sulfoharnstoffen nach der H_2O_2 -Methode (v. Braun u. Beschke) 887. — Innere Anhydride v. Thiosemicarbasidessigsäuren (Busch und Mensdörffer) 1190.
- Einw. von Br auf α -Lactylharnstoff etc.; Phenylhydantoin (Gabriel) 156. — Pseudohydantoine (Pinner) 158. — Aromat. Cyanamine (Pierron) 542.
- Verhalten v. Nitrilen u. Isonitrilen gegen Metallsalze; Konstit. d. Doppelcyanide (Hofmann u. Bugge) 1740.
- Best. der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase (Lampough) 28. — Einw. von Alkalien auf Tribromdiazobenzol (Bamberger u. Kraus) 465. — Einw. v. Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze (Grandmougin) 880. 1117. — Einfluß des Lichts auf Diazorokk. (Orton, Coates u. Burdett) 1081. — Aminolyse (Goldschmidt) 1191. — Pseudosäuren (Euler) 1572. — Einw. v. Ferrocyanalkalium auf Diazoniumsalze (Ehrenpreis) 1789.
- Oxyazoverbb. (Tück) 1404. — Umlagerung v. Chinophenylhydrazonen in Oxyazoverbb. (Willstätter u. Veraguth) 1498. Redukt. von Nitroazokörpern mit Natriumhydrosulfit (Grandmougin) 158. — Verbrennungs- u. Bildungswärme N-haltiger cyclischer Verbb. (Lemoult) 887. — Aromat. Azocyanamide (Pierron) 468. — Hexanitroazobenzol (Grandmougin, Leemann) 548. — B. neuer Polyzofarbstoffe (Paul) 955. — Elektrolyt. Darst. v. Hydrazokörpern (Darmstädter) 1649*.
- Darst. von Säurenitrilen (Badische) 1652*. Benzyliden-o-aminophenylhydrazin (Franzen) 1032. — Additionsprodd. v. Trinitrobenzolderivv. u. N-haltigen aromat. Verbb. (Ciusa u. Agostinelli) 1537.
- S-, Se-, P-, As-, Sb- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.
- Aromat. Selenoniumbasen (Smiles u. Hil-ditch) 1117. — Synthese von Benzyläthylpropylsilicol, Sulfurierung und Spaltung des Sulfoderiv. in opt.-akt. Komponenten (Kipping) 1192.
- Einw. von CO_2 auf C_6H_5MgBr (Schroeter) 1624.
- Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.**
- Thiobenzanilid (Ciusa) 28. — Aromat. Sulfonbasen (Kehrmann u. Dutenhöfer) 29. Redukt. von Nitroverbb. durch alkohol. Zinnlsg. (Goldschmidt u. Eckardt) 80. — Gefärbte Hydrazinsulfosäuren (Tröger u. Puttkammer) 808. — Organische Cersalze (Morgan u. Cahen) 1789. 1790.
- Dichlorodiophenylsulfon (Ullmann u. Koreselt) 956. — Darst. von Arylsulfiden (Mauthner) 29. — Spaltende Wrkg. von HCl (Herrmann) 103. — Umeetzungen von Dinitrophenylrhodanid (Hinsberg) 468. — Arylthioglykolsäuren (Friedländer u. Chwala) 1790.
- Darst. einer p-Aminodiophenylaminmonosulfosäure (Erdmann) 1649*. — Aromat. Sulfamate u. Sulfamine aus Hydro-sulfiten u. Nitroverbb. (Seyewetz u. Bloch) 1792.
- Phenole und Phenoläther.**
- Phenylierung v. Phenolen (Ullmann u. Sponagel) 158.
- Bromfettsäurenitrophenylester (Bischoff) 94. — Einw. von CCl_4 u. $AlCl_3$ auf p-Kresol u. p-Kresolderivv. (Zincke u. Suhl) 240. — Hydrolyse von Na-Phenolat (Naumann, Müller u. Lantelme) 1117. — Jodieren von Phenolen in Boraxlsg.; Darst. von Pseudojodosobenzol (Orlow) 1194. — Assoziation v. fl. Phenolen (Hewitt u. Winnill) 1573. — Wasserlöslichmachen von Phenol etc. (Friedländer) 1650*. — Azophenole (Willstätter u. Benz) 1686.
- Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoylaminophenols u. des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylaminophenols (Reverdin) 104. 634. — 5-Nitroguajakol (Reverdin u. Crépieux) 242. — Mit grüner Chemiluminescenz verbundene Rk. (Wedekind) 242. — Konstit. u. Körperfarbe v. Nitrophenolen (Kauffmann) 548. — Neues Trinitroacetaminophenol u. seine Anw. zur Synthese (Meldola) 715. — Isomerie von Nitrophenolsalzen; Metachinoide (Hantzsch) 880.
- Einw. von PCl_5 u. PBr_5 auf Phenoläther (Autenrieth u. Mühlinghaus) 241. 957; (Henry) 546. 1407. — Therm. Unters. einer anisotropen Fl. (Rotinians u. Rotarski) 468. — m-Tolyläther u. Derivv.

(Cook) 545. — Schmelzpunktskurven der Mischungen von p-Azoxyanisol mit Bzl., Nitrobenzol u. Dibromacetylen (Bogojawlenski u. Winogradow) 1741.

Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung (Lehmann) 338.

Einw. von Br auf o-Kresol (Zincke und Hedenström) 804. — Einw. von HNO₃ auf Halogenderivv. v. o-Alkylphenolen (Zincke u. Klostermann) 883.

Umwandlungen der α -Bromfettsäure, Carvacryl- u. -Thymylester mit Na-Carvacrolat u. -Thymolat (Bischoff) 93. — Einw. von Phenolen auf Trichloressigsäure (Anselmino) 339. — Mischbarkeit von Legg. der Phenole in wss. Alkalien mit wasserunl. organ. Verb. (Schenble) 1032.

Methylpikraminsäure (Borsche u. Heyde) 242. — Anwendung der Verb. von Entwicklerbasen mit SO₂ als Entwickler (Lumière u. Seyewetz) 546. — Tyrosamine (Gautier) 546. — Acylderivv. von o- u. p-Aminophenol (Tingle u. Williams) 806.

Sulfurierung des Guajacols (Rising) 30. — 3- oder 6-Guajacolsulfosäure (Paul) 242. — Derivv. v. Brenzcatechin, Pyrogallol, Benzophenon u. den natürl. Farbstoffen verwandten Substanzen (Perkin jun. u. Weismann) 406. — Propylguajacol (Parrain) 469. — Myristicin u. Derivate (Richter) 1742.

Nitrohydrochinonäther (Kauffmann u. Frits) 544; (Hantzsch) 1693.

Methylenverb. etc. der m-Dioxybenzole (Luther) 547. — Selbstkondensation des Resorcins (Meyer u. Marx) 1416.

Darst. von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther (Basler Chem. Fabrik) 1231*.

Filixgerbstoffe (Wollenweber) 243.

Chinone.

Oxydat. von p-Benzochinon mit Ag-Peroxyd (Kempf) 31. — Derivv. von Tetrachlor-o-benzochinon (Jackson u. Mac Laurin) 716. — α - u. β -Additionsverb. von Alkoholen mit Tetrabrom-o-chinon (Jackson u. Mac Laurin) 807.

Trichinoyl (Henle) 716. — 3,6-Dioxychinon-bisdiazoanhydrid (Henle) 718. — Halogen-triketo-R-pentane (Henle) 957.

Darst. von Indophenol (Aktien-Ges. f. Anilinfabr.) 437*. — Chinonimidfarbstoffbildung aus Aminen durch oxydative u. Halogenschmelzen (Ostrogovich u. Silbermann) 1194. — Violette bis blaue schwefelhaltige Farbstoffe aus Indophenolen (Rie) 1369*.

Alkohole.

Einw. von Organomagnesiumverb. auf Äthylenmonochlorhydrin u. Glycerin- α -monochlorhydrin; Synthese v. Alkoholen (Grignard) 1033. — Darst. von Chlorhydrinen (Riedel) 1607*.

Aldehyde.

Verh. von Benzaldehyd bei Ggw. von Jodobenzol unter Einw. von Licht (Mascarelli) 83. 884. — p-Dimethylaminobenzaldehyd (Sachs u. Lewin) 34. — Wrkg. des Lichts auf Oxime (Ciusa) 543. — Reduktionsprod. von o-Nitrobenzaldehyd. Darst. von Ketonen aus Aldehyden mittels Diasomethan (Meyer) 1118. — Verb. von MgBr, u. MgJ₂ mit Aldehyden, Ketonen u. Acetalen (Menschutkin) 1197. 1742.

Elektrolyt. Reduktion: Aromat. Aldehyde (Law) 339. 340.

Aromat. Aldehyde u. Ketone (Auwers) 34. Erscheinungen beim Schmelzen u. Kristallisieren (Vorländer) 840.

Derivate von Methylvanillin (Juliusberg) 548. — Kondens. von Terephthalaldehyd mit Ketonen (v. Lendenfeld) 341.

Ketone.

Einw. von Cl auf organ. Jodderivv. etc. (Werner) 244. — Keton-Ammoniakverb. (Thomae) 808. — Einw. von NH₃ auf Methyl-p-tolylketon (Thomae u. Lehr) 809. — Einw. von NH₃ auf Acetophenon (Thomae) 809. — Methylpropylketon-ammoniak (Thomae u. Lehr) 810. — Methyl-p-tolylketon (Thomae u. Lehr) 810. — Einw. der Hitze auf p-Jodoacetophenondichlorid, p-Jodoacetaniliddichlorid u. die Dichloride aus o-, m- u. p-Jodtoluol (Caldwell u. Werner) 1197. — 1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol (Kunkell) 1742. — Nitro- u. Amino-propiphenone (Comanducci u. Pescitelli) 1034.

Hydrazone aromatischer Oxyketone. Alkaliunl. Phenole (Torrey u. Kipper) 959. Kondens. von o- u. p-Nitrobenzylchlorid mit Acetylaceton (Mech) 245. — Derivv. von Benzoylacetone (Issoglio) 408. — α -Diketone aus α -Ketoaldehyden (Borsche) 960.

Säuren.

Benzoylnitrat (Francis) 104. — Umsetzung von Benzoylnitrat mit Aminen (Butler) 105. — Orthosubstituierte Azosäuren u. ihre Umwandlung in C-Oxyindazylderivv. (Freundler) 469. 1574. — Veresterung v.

- o-, m- u. p-Nitrobenzoesäure durch alkoh. HCl (Kailan) 1198. — Absorptionsspektrum von Benzoesäure, Benzolen u. Benzamid (Hartley u. Hedley) 1824. — Darst. v. Benzoylalkylaminomethylpentanolen (Schering) 1649*.
- Derivv. des p-Xylylcyanids (Ciesielski) 1793. — Einw. von Schwefelammonium auf α, α' -Dichloramide u. α -Ketoamide (Ulpiani u. Chieffi) 85. — p, p-Dimethylbenzilsäure (Gisiger) 86.
- Benzoylderivv. von N-Methylsalicylamid (Mc Connan u. Marples) 1199. — Salicylsäurederivv. (Jowett u. Pyman) 1118. — Disalicylamid (Mc Connan) 1199. — Kondensation von Aldehyden mit Phenolcarbonsäuren (Madsen) 1822. — Veresterung der Monooxybenzoesäure durch alkoh. HCl (Kailan) 1823. — Synthesen durch Aufnahme von CO₂ (Brunner) 1405.
- 4-Oxy-1,2-tolylsäure (Zincke u. Fischer) 810. — Darst. von Phenylthioglykolsäure (Kalle & Co.) 1281*. — Brenzcatechin-carbonsäuren (Praxmarer) 812.
- Konstitution von Tannin (Dekker) 86; (Nierenstein) 1034. — Kondensationsprodd. bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd (Lauch u. Voswinkel) 855*. — Alkylwanderung (Pollak u. Goldstein) 1118. 1824.
- Einw. von HNO₂ u. HNO₃ auf Asaronsäure (Fabinyi u. Széki) 86.
- Ätzfiguren (Gaubert) 470. — Darst. von saurem und neutralem Cotarninphthalat (Knoll & Co.) 595*. — Einw. v. Phenylisocyanat auf Phenylaminsäuren (Abati u. Gallo) 246. 884. — Kondensationsprodd. der Dibromphthalsäure (Severin) 1119. — 4-Oxy- u. 4-Methoxyphthalsäure (Bentley u. Weizmann) 1120. — 8-Oxyphthalsäure, 3-Methoxyphthalsäure u. Derivv. (Bentley, Robinson u. Weizmann) 1129. — Absorptionsspektren v. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäureanhydrid u. Phthalimid (Hartley u. Hedley) 1824.
- Dinitrile und Amylnitrit (Lublin) 470; (v. Meyer) 472. — Phenylbernsteinsäureanhydrid (Dehn u. Thorpe) 720. — Nitrierung d. β -Phenylglutarsäure (Meerwein u. Schroeter) 1624.
- Farbe, Fluorescenz u. Konstitution; Kondensationsprodd. von Mellit- u. Pyromellitsäure mit Resorcin (Silberrad) 549; (Green) 1121.
- Umwandlung von Racemkörpern in opt. aktive Verbb. (Marckwald u. Paul) 246.
- Einw. von Alkalialkoholaten auf ungesättigte Imide (Pintti) 1253.
- Tribenzoylcyanid (Diels u. Stein) 1575.
- Phenolglucuronsäure (Salkowski u. Neuberg) 551.
- Äthylbenzoylglyoxylat (Wahl) 1035. — Konstitution der von Benzoylessigester abgeleiteten Azoverbb. (Wahl) 1492.
- Kohlenoxydspaltung d. α -Brom- α -phenylacetessigesters (Dimroth u. Eble) 106.
- Cetrarsäure (Simon) 88. — Acetophenono-carbonsäure (Gabriel) 558. — Benzyl-o-carbonsäureacetylaceton u. seine Kondensationsprodd. (Bülow u. Deseniss) 558.

Aminosäuren.

- Veresterung der Aminobenzoesäuren durch alkoh. HCl (Kailan) 409. — Affinitätskonstanten der Methylderivate der o- u. m-Aminobenzoesäure u. des Glykokolls (Cumming) 410; der methylierten Aminosäuren (Johnston) 410; (Walker) 410.
- Einw. v. HNO₂ auf p-Dimethyl- u. p-Diäthylaminobenzoesäure (Baudisch) 556. — Amphotere Elektrolyte (Lundén) 605. — Acetylierung der Anthranoylanthrilsäure (Mohr u. Köhler) 1825. — Darst. von p-Aminobenzoesäurealkalminestern (Farbwerke) 1863*. 1865*.
- Derivv. der 1,5-Aminosalicylsäure (Piutti) 1122. — Nitrierung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetanisidids (Reverdin und Bucky) 88. 342. — Synthese von α -Aminosäuren (Zelinsky und Stadnikow) 88. — Cu-Salze der Phenylaminocessigsäure (Stadnikow) 342. — Anomale Metallsalze der Oxyamidine etc. Innere Komplexsalze (Ley u. Krafft) 884. — Krystallform u. optische Eigenschaften von Hippursäure (Karandjew) 1200. — Einw. von Mono- u. Dichloressigsäure auf prim. Hydrazine (Busch u. Meussdorffer) 1085.
- Verkettung v. aromat. Aminosäuren (Meyer) 1498. — Dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure (Schroeter) 1628.
- Hinkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.**
- Kohlenwasserstoffe.**
- Methovinybenzol und Homologe. Molekulare Wanderungen (Tiffeneau) 1200. 1577.
- B. von Phenylacetylen (Mühlhausen) 848.
- Wanderung der Phenylgruppe: Fixierung der HOJ u. Abspalt. v. HJ (Tiffeneau) 39. — Struktur mit freien Valenzen der Zwischenprodd. (Tiffeneau) 160. — Opt. Verh. von Styrolenen (Klages) 1742.

Phenole und Phenoläther.

Hydroanethol (Henrard) 348. — Darst. v. Isoeugenol aus Eugenolalkali (Fritzsche) 494*. — Dibromide v. aromat. Propenylverbb. Tribromisosaftdibromid (Hoering) 1254.

Alkohole.

Umwandl. des Zimtalkohols in Phenylpropylen u. Phenylpropylalkohol durch die Metallammoniumverbb. (Chablay) 410. — Bei der Addition von Br an ungesätt. Verbb. entwickelte Wärme (Luginin u. Kablukow) 410.

Aldehyde.

Einfluß der C-Doppelbindung auf die Farbe von Azomethinen (Möhlau u. Adam) 106. Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Acetylenaldehyde u. -ketone. Acetylenalkohole (Brachin) 561.

Säuren.

Anlagerung v. NH_4OH an Homologe der Zimtsäure; β -Hydroxylamino- β , γ -tolylpropionsäure (Posner u. Oppermann) 39. — Truxillsäurederivv. (Jessen) 247. — Geschwindigkeit der Addition von Br an Zimtsäure (Herz u. Mylius) 247. — Diphenyladipinsäuren u. Truxillsäuren (Jessen) 248. — Addition v. Br an Zimtsäure u. ihre Ester (Sudborough u. Thomas) 411. — Rk. zwischen ungesättigten Verbb. u. Organomagnesiumverbb. (Kohler) 559. — Kondensation von Acetylenitrilen mit Aminen; Synthese von β -substit. β -aminosubstit. Acrylaminen (Moureu u. Lasennec) 562. — Kondensation von Zimtsäurechlorid und o-Kresol (Neurath) 720. — Einw. von Hydroxylamin auf Zimtsäureester (Posner) 812. — Isomere Zimtsäuren (Erlenmeyer jun., Barkow u. Herz) 962. — Geschwindigkeit der Einw. von Br auf ungesätt. SS. in wss. Lsg. (Barrett u. Lapworth) 1580. — β -Alkylzimtsäuren (Schroeter) 1625.

β -Benzalglutarsäure (Müller) 41. Isomerie von Äthylcumar- u. Äthylcumarsäure (Michael u. Lamb) 634. Ungesätt. SS. der Sorbinreihe; ihre Umwandlung in cyclische KW-stoffe (Döbner u. Schmidt) 584.

Winkernige hydroaromatische Körper.**Kohlenwasserstoffe.**

Einw. von alkoh. KOH auf 3-Brom-1,1-Dimethylhexahydrobenzol (Crossley u.

Renouf) 289. — KW-stoffe $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (Kurssanow) 1744.

Alkylidendihydrobenzolderivate (Auwers) 1580. — Alkylidendihydrobenzolderivv. aus p-Kresol (Auwers u. Hessenland) 1582. — Alkylidendihydrobenzolderivv. aus asym. m-Xylenol, o-Xylenol u. Pseudocumenol (Auwers u. Köckritz) 1588.

Alkohole.

Gechlorte Alkohole der Dihydrobenzolvereihe u. Umwandlungsprodd. (Auwers) 41. Saurer Phthalsäureester des β -Methylcyclohexanols (Tschechowitsch) 1407. — Alkohole der Cyclohexanreihe (Sabatier u. Mailhe) 1695.

N-Verbindungen.

Sterische Hinderung der o-Substituenten bei der Ringschließung (Scholtz u. Wassermann) 1122. — Derivv. des Phenylcyclohexans (Kurssanow) 1744.

Ketone.

Carbonester cyclischer Ketone; Isopropyl-1-cyclohexanon-2 u. m-Menthanon-2 aus Cyclohexanon (Kötz) 248. — Kondensation von Cyclohexanon (Wallach) 562; (Mannich) 563. — 3,3-Dimethyl- u. 3,3,6-Trimethylcyclohexanon (Blanc) 964. — Darst. eines als Lösungs- u. Denaturierungsmittel geeignet. Ketongemisches (Breda) 1002*. — Einw. von reduzierenden Substanzen auf 5-Chloro-3-keto-1,1-dimethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzol (Crossley u. Renouf) 1088. — Derivv. des β -Methylcyclohexanons (Markownikow u. Smirnow) 1407. — Rk. zwischen cyclischen Ketonen u. Organomagnesiumverbb. (Kohler) 1588.

Säuren.

Chinasäure (Knöpfer) 1325. Optisch-aktive Dihydrophthalsäure (Neville) 565. — Umwandlung des Dihydrophthalsäureanhydrids durch Wärme; p-Methoxyphenylhydrophthalsäureimide (Abati u. Contaldi) 886. — Einfluß der Stellung der Äthylenbindung auf Elektroaffinität u. physik. Eigenschaften von ungesättigten alicyclischen SS. (Abati) 886. — Hydrophthalsäureanhydride (Abati u. De Bernardinis) 886. — $\Delta^{1,2}$ -Dihydrophthalsäure (Abati) 886. — Affinitätskonstanten der Hydrophthalsäureanhydride (Abati) 886. — Reduktion von Phthalsäure mit Na-Amalgam (Abati u. Minerva) 887. — Cyclopentanon- u. Cy-

clohexanon-4-carbonsäure (Kay u. Perkin jun.) 848.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene u. äther. Öle (Rochussen) 109. 1040.

Terpene.

Suspensionen in verd. Alkalilagg. (Whitney u. Straw) 1798.

Siedepunkt u. Natur des Dipentens (Wallach) 891. — Synthese von Carvestren u. Derivv. (Perkin jr. u. Tattersall) 566. 1408. — Terpinen (Wallach) 160. 888. — Terpinen, Origanol, Sabinen, Dipenten etc. (Semmler) 964. — Synthet. u. natürl. Phellandren (Kondakow u. Schindelmeiser) 1124.

Nomenklatur der Camphan- u. Fenchanderivv. (Kondakow) 165. — Anlagerung v. Methylalkohol an Camphen u. Trimethylen (Reychler) 1125. — Darst. v. Pinenhydrochlorid (Chem. Fabr. Uerdingen Lienau & Co., u. Naschold) 1298*.

Aufspalt. des bicycl. Trioceansystems im Sabinen u. Tanacetone; Cyclopentadiene (Semmler) 566. — Sabinen u. seine Beziehung zu Terpinen (Wallach) 889.

Terpenalkohole.

Myrtenol (Semmler u. Bartelt) 1410.

Synthese von Terpin aus Cyclohexanon-4-carbonsäureester (Kay u. Perkin) 1412.

Terpinol des Majoranaöls (Wallach u. Bödicker) 891.

Darstellung v. Isoborneol u. Borneol aus Camphen, Pinen etc. (Chem. Fabr. v. Heyden) 198*. — Darst. von Borneol (Hesse) 1470*.

Bi- u. tricyclische Terpene, Sesquiterpene u. Sesquiterpenalkohole (Semmler) 1325. — Santalol (Semmler u. Bode) 1327. — Santalolester (Chem. Fabrik v. Heyden) 1469*.

Terpenaldehyde und -ketone.

Einw. v. P_2S_5 auf Menthon (Speranski) 1746. — Derivv. von Cyandihydrocarvon u. Cyancarvomenthon (Lapworth) 568. Fenchonreihe; Homocamphen u. Homocamphenylsäure (Wallach) 1746.

Einw. v. KCN auf Pulegon (Clarke u. Lapworth) 721. — Buccocampher (Semmler) 844. — Darst. von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol (Boehringer & Söhne) 198*. 1294*. — Arylester u. Amide der l-Menthylcarbaminsäure (Pickard u. Littlebury) 1380.

Terpenbasen.

Dehydriopynylamin (Tilden u. Shepherd) 252. — Pinennitrolamin (Leach) 1040. — Pseudosemicarbazid des Pinens (Leach) 1040.

Terpensäuren.

Vom Pinen abgeleitete Aminodicarbonsäure (Tilden u. Blyther) 252.

Darst. von Veilchenriechstoffen aus Citral (Maschmeyer) 197*.

Synthese von Terebin-, Terpenyl- u. Homoterpenylsäure (Simonsen) 814. 1202.

Darst. von Acylcampholsäureestern; B. der Phenylxyhomocampholsäure (Haller u. Weimann) 1125. — Derivate der Dehydrocamphenylsäure (Konowalow) 42. — Abnorm farbige, komplexe Metallsalze der Säureimide (Ley u. Werner) 885. — Campher- β -sulfinssäure u. Camphorylsulfoniumbasen (Smiles u. Hilditch) 1495.

Cineolsäure, Anhydrid u. Br (Rupe u. Lotz) 258. — Einw. von H_2SO_4 auf Cineolsäure (Rupe u. Lotz) 254.

Konstit. der β -Fencholensäurereihe (Semmler u. Bartelt) 109. — Camphoformyl-essig- u. - α -propionsäure (Weimann) 1496. — Reduktion der Umbellulonsäure (Tutin) 1256. — Reduktion von Hydroxylaminodihydroumbellulonoxim (Tutin) 1256.

Ätherische Öle.

Myrrhenöl (Lewinsohn) 48. — Öl von *Erigeron canadensis* (Rabak) 165. — Artemisiaöl (Rabak) 165. — Bestandteile ätherischer Öle (Semmler) 722. — Äth. Öle von Wacholderarten (Rodié) 814. — Ggw. von Phenyläthylalkohol im äth. Öl der Aleppokiefer (Grimal) 1831. — V. von Abietinsäure in Harzöl (Tschirch u. Wolff) 1331. — Äth. Öle (Haensel) 1332; (Schimmel & Co.) 1413. — Terpene von Manila-Elemi (Clover) 1793. — Emulsionen von Terpentinsöl etc. (Whitney u. Straw) 1798.

Harze.

Sandarak (Tschirch u. Wolff) 814. — Kautschukvulkanisation (Ditmar) 964. — Autoxydation des Kolophoniums (Fahrion) 1126. — Synthetische Harze (Grognot) 1257. — Nitrosite des Kautschuks; ihre Verwend. für die Analyse von Rohkautschuken u. Kautschukprodd. (Alexander) 1795. — Bestandteile der Guttapercha von Palauquim Treubi (Jungfleisch u. Leroux) 1795.

Coniferenharzsäuren (Vesterberg) 569. —

Abietinsäure (Koritschoner) 1542. — Darst. harzsäureartiger SS. u. Malonsäure aus Abietinsäure u. deren Mutterharzen (Endemann) 1607*.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Räumliche Auffassung von mehrkernigen Verb. (Kaufer) 1126.

Kohlenwasserstoffe.

Derivv. von Diphenol (4,4-Dioxydiphenyl) (Moir) 344.

Triphenylmethyl u. 3-wert. C; Konstitution des Benzpinakolins (Schmidlin) 255. Pentaphenyl- u. Hexaphenyläthan (Tschitschibabin) 724. — Hexaphenyläthan (Schmidlin) 257.

Kohlenstoffdoppelbindung. Addition von Br (Bauer u. Moser) 1127. — Kondensation von Benzilycyanid-o-carbonsäure mit Aldehyden (Gyr) 1257. — Farbstoffe d. Süßbeinreihe (Green u. Crosland) 257.

Basen.

Aminoderivv. v. Tetraphenyläthylen (Willstätter u. Goldmann) 44. — Halogenderivv. des p-Aminodiphenyls u. der p-Amino-p-diphenyloxaminsäure (Gelmo) 478. — Opt. Spaltung mittels Glucose (Betti) 1042.

Benzidinchromat etc. (Moir) 344. — Konstitution von o-Tolidin (Schultz, Rohde u. Vicari) 1797.

Alkohole.

Diphenyl- γ -pyridylcarbinol (Tschitschibabin) 816. — Vereinigung von Benzil mit Resorcin (v. Liebig) 892.

Hydroxylderivv. v. Malachitgrün (Votoček u. Jelinek) 725. — Grüne, basische Farbstoffe der Malachitgrünreihe (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Geigy) 776*. — Einw. von Tetramethyldiaminobenzhydroly auf Methylenverb. (Fosse) 1696.

Dynamik der Tautomerie. Brillantgrün (Sidgwick u. Moore) 1382.

Schwefelhalt., basische Triphenylmethanfarbstoffe (Schmidlin) 345. — Einw. v. H₂S auf Rosaniline u. phenylierte Rosaniline (Lambrecht) 725. — Fuchsine, o- u. m-Halogenfuchsine durch Jodsäure (Silbermann u. Ostrogovich) 1197. — Einw. von KJ auf basische Farbstoffe (Pelet u. Gillière) 1259.

Konstitution der Alkalisalze des Phenolphthaleins; dessen Verhalten gegen konz.

Laugen (Margosches) 1128. — Brenzcatechinphthalein (Meyer u. Pfotenhauer) 1415. — Konstitution d. Phthaleinsalze (Meyer u. Marx) 1414. — Reduktionsprodd. des Phenolphthaleinoxims (Meyer u. Glikin) 1417. — Verhalten d. Phthaleinanilide zu hydrierenden Agenzien (Meyer u. Lange) 1417.

Aldehyde und Ketone.

B. von Aldehyden u. Ketonen aus symm. substituierten Äthylenglykolen u. deren Äthern (Störmer) 816.

Leukoverb. von Oxyketonen (König u. v. Kostanecki) 263. — o-Aminobenzophenonderivv. (Ullmann u. Denzler) 846. — o-Dibenzoylbenzol (Guyot u. Catel) 474. — Intramolekulare Atomverschiebung bei aromat. Oximen (Montagne) 474. — Alkal. Reduktion von p- u. m-Nitrobenzophenon (Carré) 726. — Benzophenonderivv.; Synthese von in der Cotorinde vorkommenden Substanzen (Perkin jr. u. Robinson) 817.

Umlagerung von Hydrobenzoin; Alkylhydrobenzoine u. trisubstituierte arom. Glykole (Tiffeneau u. Dorlencourt) 726. — Reduktion von Ketonen mit alkoh. SnCl₄-Lsg. u. HCl (Apitzsch) 1748.

Benzilrk. (Hantzsch u. Glöwer) 1697. — Kondensation von Piperil mit Benzaldehyd u. NH₃ (Nowosielski) 1798.

Diphenylenketen (Staudinger) 1259. Stereoisomere Oxime des Dypnons und Benzalacetophenons (Henrich) 1418.

Umlagerung des 4,4',4'',4'''-Tetrachlorobenzopinakolins in 4,4',4'',4'''-Tetrachlortetraphenyläthan (Montagne) 475. — Umlagerung von α -4,4',4'',4'''-Tetrachlorobenzopinakolin in β -4,4',4'',4'''-Tetrachlorobenzopinakolin (Montagne) 477.

Säuren.

Ersatz der OH-Gruppe von Carbinolen durch CH₂CO₂H (Fosse) 478.

Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure (Glassner) 1749.

Kondensierte mehrkernige Verb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Umwandlung von Isonitroso- α -hydrindon in Homophthalamidsäure (Peters) 727.

Naphthalingruppe.

Dibenzyl-naphthalin (Boguski) 817.

Kondensation von Benzilycyanid zu 1,3-Diaminonaphthalin etc. (Atkinson u. Thorpe) 728.

Löslichkeit des β -naphthalinsulfosäuren Na in W. und HCl (Fischer) 258. — 1,2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren (Kalle & Co.) 487*.

Umsetzungen der α -Bromfettsäure-, Naphthyl- u. Guajacylester mit Na-Naphtholaten u. Guajacولات (Bischoff) 98. — Darst. v. Aminonaphtholen (Sachs) 1651*.

Na-Hydrosulfits als Reduktionsmittel (Grandmougin) 46. — 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure (Sachs, Berthold u. Zaar) 1129. 1749. — Derivv. von Naphthacenchinon (Bentley, Friedl, Thomas u. Weizmann) 1181. 1419. — 2,6-Naphthochinon (Willstätter u. Parnas) 1496.

β -Oxynaphthoealdehyd (Betti u. Mundici) 965.

Einw. von Diazoverbb. auf α -Oxynaphthoesäure (Grandmougin) 46. — Darst. von Salzen aus Naphtholsulfosäuren und p-Aminobenzoessäureester (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1651*. — Darst. von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren (Farbenfabriken) 1658*.

Gefärbte Kondensationsprodd. der Naphthalinreihe (Farbenfabriken) 776*.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracen-gruppe.

2,9,10-Trichlorphenanthren u. 2-Chlorphenanthrenchinon (Schmidt u. Schall) 166. Azoinderivv. von Phenanthrenchinon (Kehrmann u. Winkelmann) 897.

Stereoisomerie bei 9-Acetoxyfluoren u. 9-Dioxyfluoren (Schmidt u. Mezger) 166. Triphenylen (Mannich) 564.

Struktur des Pyrens (Goldschmidt) 1421.

Konstitution von Dimethylantracenen (Lavaux) 167. — Darst. hochprozentigen Anthracens aus Anthracen (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 197*. — Mesoderivv. des Anthracens (Kaufler u. Suchanek) 817.

Dibromdibenzylantracene u. Derivv. (Lippmann u. Fritsch) 1042. — Benzanthron-derivv. der Naphthantrachinonreihe (Badische) 1002*. — Konstitution des octohydrierten Anthracens (Godchot) 1422.

Darst. von Dianthrachinonyl u. Derivv. (Badische) 680*. — Fixieren der Kondensationsprodd. aus β -Methylantrachinon etc. auf der Faser (Badische) 914*. 1,6-Dioxyanthrachinon (Frobenius u. Hepp) 1208.

Aminoalizarine (Schultz u. Erber) 110. — Halogenderivv. des Indanthrens (Scholl, Berblinger u. Mansfeld) 729. — Einw. von HNO_3 auf Indanthren (Scholl u. Mansfeld) 780. — Darst. von 1,2,5-Trioxyanthrachinon oder dessen 8-Sulfo-

säure (Farbenfabriken) 775*. — Reduktion von Indanthren (Scholl, Steinkopf u. Kabacznik) 819. — Einw. von Chinolin u. Säurechloriden auf Indanthren (Scholl u. Berblinger) 820. — Drucken von Indanthren u. Flavanthen (Farwerke) 914*. — Reduktionsprodd. von Indanthren (Scholl u. Stegmüller) 1181; (Scholl) 1188. — Darst. eines Chloradditionsprodd. der Anthraflavinsäure (Wedekind & Co.) 1866*. — Darst. von Trichloranthraflavinsäure (Wedekind) 1651*. — Flavanthen (Scholl) 1798.

Ersatz der Sulfogruppe durch Amino-, Alkylamino- oder Arylamino-Gruppen in 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure (Farbenfabriken) 1652*.

Grüner Säurefarbstoff der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 597*. — Violetter Säurefarbstoff der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 597*. — Küpfenfarbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 774*. 775*. — Grüner Säurefarbstoff der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1868*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Wrgk. v. Enzymen u. Darmbakterien auf Glucoside u. Alkaloide (Gonnermann) 168. — Glycyrrhizin (Tschirch u. Cederberg) 1799.

Baptisiaglucoide (Gorter) 47. — Solanin aus Solanum sodomaeum (Oddo u. Colombano) 169. — Löslichkeit von Salicin (Dott) 781. — Hydrolyse v. Amygdalin durch Emulsin (Auld) 1698.

Bitterstoffe.

Elaterin (v. Hemmelmayr) 47. 966. — Krystallin. Substanzen der Xanthoxylumrinde (Gordin) 189. — Molekulargewicht des Elaterins (Berg) 686. — Picrotoxin (Angelico) 1043. — Bromierung des Santonins (Klein) 1184. — Columbin (Ulrich) 1428; (Frey) 1424.

Santonin (Wedekind) 686. — Santoninsäure (Angeli u. Marino) 1888.

Gerbstoffe.

Aufspalt. des O-halt. Rings im Catechin (v. Kostanecki u. Lampe) 966. — Darst. von Kondensationsprodd. aus Gerbsäure u. Formaldehyd (Merck) 141*.

Farbstoffe, natürliche.

Natürl. Farbstoffe (Marchlewski) 1260. — Catechin (v. Kostanecki u. Lampe) 259. — Maclurin (Kostanecki u. Lampe) 260.

— Synthese von Maclurinpentamethyläther (v. Kostanecki u. Tambor) 262. — Trennung u. Best. v. Chlorophyllderivaten (Willstätter u. Mieg) 267. — Chlorophyll (Willstätter) 273. — Rottlerin (Thoms) 637. 847. 1800. — Verwandtschaft des Chlorophylls u. Blutfarbstoffs (Marchlewski) 1044. — Spektralanalyt. Unterss. über Chlorophylline u. Chlorophyllane (Tswett) 1681. — Kamala u. Rottlerin (Telle) 48. 1838.

Flechtenstoffe. Orseilleflechten (Goris u. Ronceray) 111. — Flechtenstoffe (Zopf) 1424.

Blutfarbstoffe. Einheitsl. Hämatin; Fe-Abspaltung aus Blutfarbstoff (Zeyneck) 170. — Blutfarbstoff der *Thalassochelys corticata* (Bardachzi) 170. — Hydrolyse des Pferdeoxyhämoglobins (Kirbach) 411. — Blut- und Gallenfarbstoff (Küster) 478. — Lichtabsorption des Blutfarbstoffs (Aron u. Müller) 688. — Rkk. des Hämatins (v. Fürth) 1893. — Verbrennung- u. Bildungswärme physiologisch wichtiger N-Verbb. (Berthelot u. Landrien) 1425. — Reduktion der Derivate des Blutfarbstoffs mit Sn und HCl (Merunowicz u. Zaleski) 1499. — Monoaminosäuren des kristallisierten Oxyäureoglobins aus Hundeblut (Abderhalden u. Baumann) 1542.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Derivv. v. Diacetonalkamin (Kohn) 1384.

Furfurangruppe.

α - α' -Arylierte Derivv. von Benzo- β - β' -dihydro- α - α' -furfuran (Guyot u. Cate) 478. o-Oxyfuralacetophenone (Courant u. v. Kostanecki) 264. — Reduktion des Furan-kerns (Padoa u. Ponti) 570. — Oxim des Methylfurols (Fromherz u. Meigen) 731. — Furoyllessigsäureäthylester (Torrey u. Zanetti) 570.

Thiophengruppe.

Thionaphthenderivv. u. Thioindigo (Friedländer) 1585.

Pyrrolgruppe.

Einw. v. Formaldehyd u. Methylenchlorid auf Pyrrol (Pictet u. Billiet) 1261. — Oxyppyrrrole (Angeli u. Marchetti) 1499. Einw. von NH_3 auf α - β -Diacylcarbonäureester; Pyrrolbildung aus 1,4-Diketonen (Borsche u. Fels) 171. — Einw.

von Acet- u. Diacethernsteinsäureester auf Phenetidin (Rossi) 1044.

Aufspaltung des Pyrrolidins (v. Braun u. Beschke) 276. — B. v. 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon bei gleichzeitiger elektrol. Reduktion von Lävulinsäure und Nitrobenzol (Emmert) 1045.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Trimethylcumarone (Boes) 1426.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

B. u. Zers. des Indolkerns durch katalyt. Einw. von Ni (Carrasco u. Padoa) 348. — Oxyphenylindol (Angeli u. Angelico) 732. — Indole (Angeli u. Marchetti) 1542. Darst. von N-Methylindol (Carrasco und Padoa) 571. — Einw. von Chlf. auf α -Methylindol und Pyrrole (Plancher u. Ponti) 1185. — Einw. v. CHCl_3 u. KOH auf Skatol (Ellinger u. Flamand) 848. Indolaminopropionsäure u. ihre Halogenverbb. (Tryptophanrk.) (Neuberg u. Popowsky) 571. — Einw. von Grignardverbb. auf Indolenine (Plancher u. Ravenna) 111. — Indolinone (Brunner) 821. — Indolinol (Jenisch) 822. Darst. von Indoxyl u. Derivv. (Badische) 883*. — Darst. von Indoxyl u. Homologen (Lilienfeld) 485*. — Darst. von Indoxylderivv. aus arom. Glycinen etc. (Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt) 519*. — Verh. von Stoffen bei tiefer Temp. (Heiduschka) 572. Hg-Salze v. Isatin u. 1,3-Diketohydrinden (Peters) 738. — Farbenerscheinung der alkal. Isatinlg. (Heller) 1426. — Leitfähigkeit der wss. Lsgg. von N-Isatin-natrium u. isatinsäurem Na (Deussen, Heller u. Nötzel) 1427. Molekulargröße von Indigo (Vanbel) 48. — Reinigen von synthetischem Indigo (Badische) 780*. — Darst. von Indigodisulfosäure (Gerland) 1871*. — Di-p-dimethylaminindigo (Freund u. Wirsing) 688. — Darst. v. Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbb. (Badische) 779*.

Carbazol.

Carbazolderivv. (Borsche u. Feise) 822.

Azole.

Krystallographische Unters. von organ. Verbb. (Johnsen) 1587.

1-Phenyl-5-methylpyrazol (Störmer) 824. Kondensation von Nitroverbb. der Pyrazolreihe (Sachs u. Alsleben) 967.

Darst. eines jodhaltigen Präparats aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-

- 5-pyrazolon (Nardelli u. Paolini) 518*.
 — 8-Pyrazolone (Michaelis) 784. — Kondensation von Hydrazinen mit Acetylenitrilen; Synthese von Pyrazolonimininen (Moureu u. Lazennec) 788. — 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon (Michaelis) 1045.
 — Darst. von 1-Phenyl-3-pyrazolon (Michaelis u. Remy) 1208. — Krystallform von 1-Phenyl-3-methylpyrazolon (Pilipenko) 1204. — Phosphortribromid als Reduktionsmittel; Umwandlung von Pyrazolonen in Pyrazole (Stoermer u. Martinsen) 1835. — Beziehung zwischen Affinitätskonst. u. Hydrolyse der Salze von Isonitrosoketonen (Lundén) 1801.
 Oxydation von Aminoindazolen; B. von Dichlorindazol (Bamberger und Wildi) 479. — B. von Indazylderivaten aus o-Hydrazobenzoessäure (Carré) 738. — o-Benzolazobenzaldehyd u. seine Umwandlung in Oxyphenylindazol (Freundler u. De Laborderie) 1575.
 Darst. von α -Methylimidazol (Knoop u. Windaus) 1648*. — Tautomerie bei Benzimidazolen (Fischer) 1052. — Darst. von μ -substituierten Derivv. der 5-Oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1084*.
 Kondensation von Salicylamid mit Arylaldehyden (Keane u. Nicholls) 1262.
 Kondensationen mit Harnstoff; Harnstoff als NH_2 -abgebendes Mittel (Kym) 1631.
 Einw. von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe (v. Walther) 1500. — Einw. von Bromacetophenon auf Senföle und Thiourethane (v. Walther u. Greifenhagen) 1501.
 Substituierte Rhodaninsäuren u. deren Aldehydkondensationsprodd. (Andreassch) 970; (Wagner) 971.
 Synthesen in der Triazolreihe (Busch) 480.
 Aufspaltung von 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon u. Derivaten der Oxanilhydroxamsäure (Dimroth u. Taub) 112. — B. v. 5-Triazolon u. Derivv. aus Diazo-fettsäuren (Curtius u. Thompson) 278.
 5-Oxy-1,2,3-triazole (Dimroth u. Aickelin) 349. — Salze tautomerer Verbb. (Acree) 1262.
 Kondensation von Diazobenzolimid mit Ketonen (Dimroth, Frisoni u. Marshall) 114. — NH_2 -Salz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (Curtius u. Welde) 1263. — 1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonssäure (Curtius, Darapsky u. Müller) 1263.
 Verh. der Gruppierung N-C-N gegen Acylierungsmittel (Heller) 788.
 hyden (Gault) 789. 825. — Unters. in der Pyranreihe (Blaise u. Gault) 789; (Gault) 1053.
 Gebromte γ -Pyrone u. ihre Hydroperbromide (Feist) 49. — Pyronhydroperbromide (Hantzsch u. Denstorff) 741. — Kondens. von Triacetsäurelacton mit Acetessigester u. β -Aminocrotonester (Fleischmann) 1204. — γ -Pyran- α - α' -dicarbonssäuren (Blaise u. Gault) 1427.
 Synthese von 1-Oxy-3-methylflavon (Ludwinowsky u. Tambor) 266.
 3'-4'-Dioxy- α -naphthoflavonol (Bigler u. v. Kostanecki) 265. — Reso- u. Galloflavin (Hernig u. Tscherne) 1428.
 Reaktionen von Hydrolen (Fosse) 116. — Euxanthon (Ullmann u. Panchaud) 172. — Xanthon u. Xanthydrol (Fosse) 279. — Xanthoxalanil u. Analoge (Ruhemann) 740. — Dithioxanthoxalanil (Ruhemann) 1186. — Krystallform von 1-Phenyl-o-tolylbornylimidoxanthid (Kobylkin) 1205. — Krystallform von 1,1,2-Diphenyl-8-bornyliminoxanthid (Moltschanow) 1205. — Krystallform von 1-Phenyl-o-tolyl-3-äthylimidoxanthid (Ilowajski) 1205. — Krystallform u. physik. Eigenschaften von Phenylmethylmenthylimidoxanthid (Fersmann) 1205. — Krystallform von Dihydrocarvylkxanthogenamid (Kasperovicz) 1205. — Krystallform von 1,2-Diphenyl-3-äthylimidoxanthid (Poggendorff) 1205.
 Kombination von Phthalylacetylaceton mit Pyrogallol (Bülow u. Deseniss) 49.

Pyridingruppe.

- Spaltung des Phenyl- α -picolylalkins in die opt.-aktiven Komponenten (Löffler u. Grunert) 1484. — Alkylwanderungen in der Pyridinreihe (Meyer) 1265.
 Alkylierung der Pyridone (Meyer) 349.
 N-Methyl- α -oxy- Δ , β -tetrahydrolutidincarbonssäure (Piccinini) 411. 412.
 Cyclische Imine (v. Braun, Müller u. Beschke) 850. — Tertiäre u. quartäre Basen aus Piperidin (Gabriel u. Colman) 826. — Stereoisomerie bei Verbb. mit fünfwert. asymm. N-Atom u. asymm. C-Atom (Scholtz u. Wassermann) 972.
 2-Äthylconidin u. Piperidinbasen (Löffler u. Plöcker) 1429. — 3-Methylconidin u. Pyridinbasen (Löffler u. Grosse) 1431. — Synthese des Conidins (Löffler u. Grosse) 1433. — Synthese des Heptamethylenimins (v. Braun u. Müller) 277.

Chinolingruppe.

- Mechanismus der Synthese von Chinolinderivv. (Simon) 973.

Pyrone und Pyrane.

- Kondensation von Oxalessigester mit Alde-

Nitrierung des Chinolins (Kaufmann u. Decker) 50. — Umwandlung von Chinolin in Methylketol (Padoa u. Carughi) 899. — Verbb. von Organomagnesiumverbb. mit Pyridin- u. Chinolinbasen (Oddo) 1549.

Sterische Behinderung bei alkylsubstituierten Cinchoninsäuren (Meyer) 1264. — β -Methyl- u. α -Oxy- β -methylcinchoninsäure (Arnstein) 1267. — Einw. von Thiophenylchlorid auf Chinaldinsäure (Meyer u. Turnau) 1588.

Acyclische β -Chloräthyl- u. Vinylketone; Synthese von 4-Alkylchinolinen (Blaise u. Maire) 974. — Spaltung von Tetrahydrotoluchinaldin in opt.-aktive Komponenten (Beck u. Pope) 1186. 1434.

Nitroderiv. des β -Naphthochinolins (Hepner) 637. — Chindolin (Fichter u. Boehringer) 117. — Blaue basische Farbstoffe der Chinolinreihe (Farbwerke) 779*. — Verhalten arylierter Naphthylamine gegen Formaldehyd u. HNO_3 (Bucherer u. Seyde) 1053.

Pflanzenalkaloide.

Verhalten der Alkaloidsalze etc. zu den Lösungsmitteln der Perforationsmethode, besonders CHCl_3 ; Reduktionswrg. der Alkaloide (Simmer) 827. — Alkaloide (Pfeiffer) 1698.

Reduktion von Metanicotin mit Na u. A. (Mass u. Hildebrandt) 51. — Umwandlung von Coniin in Dichlor- u. Dibromoctan (v. Braun u. Schmitz) 351.

Rkk. des Cocains (Richard) 120. — Beziehung zwischen Konst. u. physiolog. Wrg. bei Tropicinen (Jowett u. Pyman) 1136.

Chinasalkaloide (Rabe) 173. — Chininformiate (Lacroix) 352. — Umwandlung des Chininsalzes des Isobutyldicyanglutconimids (Zublena) 482. — Oxim des N-Methylcinchotoxins u. dessen Beckmannsche Umlagerung (Königs) 899. — Thiochinin u. Thiocinchonin (Comanducci u. Pescitelli) 975. — Brucinooxyd (Pictet u. Jenny) 1269.

Schmelzp. von Cotarnin (Dott) 741. — Verwandlung von Morphin u. Kodein in opt. Isomere (Lees u. Tutin) 352. — Umwandlung des Chlorokodids in Pseudokodein (Knorr u. Hörlein) 352. — Fünftes Methylmorphimethin (Knorr u. Hörlein) 353. — Darst. von Berberinderivv. (Merck) 435*. — Hordenin (Gaebel) 52; (Léger) 483. 975. 1434. — Hordeninderivv. (Léger) 1054. 1435. — Narcein (Freund) 639. — Verhalten von Chlorokodid bei der Reduktion (Knorr u. Hörlein) 741. —

Morphiumunters. (Tickle) 1054. — Darst. von Thebainderivaten (Freund) 1232*. — Löslichkeit u. Schmelzp. von Morphin (Guild) 1337.

Alkaloide des Mutterkorns (Barger u. Carr) 52. 1485. — Ergotin (Tanret) 53. — Mutterkornalkaloide (Barger u. Dale) 279. — Alkaloide der Pareirawurzel (Scholz) 324. — Adrenalin (Maben) 1589.

Azine.

Rk. von Oxazinfarbstoffen (Thorpe) 1337. — Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminoverbb. (Grandmougin u. Bodmer) 1502.

Zus. von Neublau B u. G (Formánek) 975. Blaue bis grünlichblaue Farbstoffe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 777*. — Verbb. mit einem bis jetzt unbekannten Ring (Jowitchitch) 175.

Darst. von Pyrimidinderivv. (Merck) 518*. — Kondensation von Diäthylmalonamid mit Aldehyden (Burrows u. Keane) 1270. — Darst. von 3-Methyl- u. 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin (Höring) 1295*. — Uracil-5-carbonsäure (Wheeler, Johnson u. Johns) 1832. — 5-Diäthyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidin (Merck) 1648*. — Synthese von Chinazolincarbonensäuren aus 4-Aminoiso- u. Aminoterephthalsäure (Bogert, Wiggin u. Sinclair) 975. — Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine (Fischer u. Räske) 120. 900. — Tetraketopiperazin (de Mouilpied und Rule) 1206.

Einw. von NH_4OH auf Isorosindon und Thiorosindon; B. von Naphthosafranin aus Isorosindon (Fischer u. Arntz) 120. — B. von symm. u. asymm. Safraninen (Barbier u. Sisley) 741. 742. — Einw. von Hydroxylamin auf Isorosindon (Kehrmann u. Prager) 1436.

Darst. von Aminoarylderivv. der 5-Oxy-1,2-naphthotriazin-7-sulfosäure (Cassella & Co.) 436*. — Kondensation von 1-N-Amino-3,4-triazol mit Acetonlacton (Bülow) 280. — Dihydrazidchloride v. substituierten Benzoesäuren (Stollé) 354. — 1,2,4,5-Tetrazin (Curtius, Darapsky u. Müller) 642. — Hydrolyse d. 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonensäure (Curtius, Darapsky u. Müller) 1270. — s-Dihydro-tetrazine (Isodihydro-tetrazine) (Stollé) 1055. — Dihydro-tetrazin; Zersetzungsprod. der 1,3-Ketocarbonensäureester-[acyldihydrazone] (Curtius, Darapsky u. Müller) 1802.

7-Gliedrige Ringe aus β -Diketonen und o-Diaminen (Thiele u. Steimmig) 1188.

Eiweißkörper.

Eiweiß aus Fischeiern (Hugounenq) 122. Protamine u. Histone (Kossel u. Pringle) 128. — Histopepton (Krasnosselsky) 124. — Durch Jodquecksilberkalium fällbare Peptone des Blutalbumins (Raper) 483. — Hydrolyse der Weizenproteine (Osborne u. Clapp) 485. — Chemie der Proteine u. ihre Beziehungen zur Biologie (Fischer) 827. — Caseinokyrin (Siegfried) 900. — Eigenschaften und Hydrolyse des Caseins etc. (Robertson) 901. — Kolloidale Natur v. Albumosenlagg. (Rona u. Michaelis) 1055. — Konstitution d. Eiweißstoffe; Glucoprotein und Leuceine (Hugounenq u. Morel) 1055. — Hydrolyt. Spaltungsprodd. des Caseoplasteins (Rosenfeld) 1271. — Einw. von HNO_3 auf Ovalbumin (Skraup u. Kaas) 1503. — Ansaltbarkeit von Casein u. Paracasein durch Kochsalz (Schmidt-Nielsen) 1543. — Verhalten des Caseins gegen Ozon

(Harries u. Langheld) 1544. — Abbau von Gliadin durch *Bacillus mesentericus vulgatus* (Abderhalden u. Emmerling) 1546. — Monoaminosäuren des Syntonins aus Rindfleisch (Abderhalden u. Sasaki) 1547. — Monoaminosäuren des Albumins aus Kuhmilch (Abderhalden u. Pfibram) 1547. — Löslichkeit v. Albumosen u. Fermenten; Bez. zu Lecithin u. Mastix (Michaelis u. Rona) 1684. — Gewichtszunahme bei der Hydrolyse von Casein (Long) 1802. Thioglutin (Ssodikow) 1437. — Chondroitinschwefelsäure (Fränkel) 1589. Löslichkeit des Globulins in Salzlsgg. (Osborne u. Harries) 124. — Nucleinsäuren aus Thymus u. Heringsmilch (Steudel) 124. — Nucleinsäure d. Spermatozoen des Maifisches (Levene und Mandel) 854. — Thymusnucleinsäuren (Bang) 642. — Oxydation von Nucleinsäure (Steudel) 828. — Thymusnucleinsäure (Jones u. Austrian) 1698. Vork. von l-Serin in der Seide (Fischer) 1699.

V. Physiologische Chemie.

Kolloidchemie und Physiologie (Pauli) 484. — Pflanzl. Zellmembran (König) 53. — Wirkg. der alkäl. Phosphate auf Zellen u. Fermente (Bokorny) 555. — Ultramkr. Unters. v. Stärkekörnern, Zellmembranen u. Protoplasten (Gaidukov) 648.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Gehalt von Wiesengräsern an Kali etc. (Stutzer) 281. — Funktion des Jods in Meeresalgen (Scurti) 281. — Methoden, P in Zellen zu lokalisieren (Scott) 418. — V. v. Calciumoxalat in *Radix Columbo* (Tunmann) 648. — Kolloidwasser der Rübe; Nichteinfluß des Marks auf die Rübenunters. durch Digestion mit k. u. w. W. (Pellet) 643. — NH_3 in Keimpflanzen; seine B. bei deren Autolyse (Castoro) 977. — Einw. von konz. KOH in K_2CO_3 -Lsg. auf CaCO_3 ; Doppelsalze von K_2CO_3 u. CaCO_3 (Bütschli) 1188. — Skelettsubstanz der *Acantharia* (Bütschli) 1189. — Phosphorsäure in der Gerste (Windisch) 1439. — Verhältnis $\text{MgO} : \text{CaO}$ in Pflanzenblättern (Seissl) 1441. — Bezieh. v. lös. P zu Eiweiß-P in *Aspergillus niger* (Koch u. Reed) 1699. Verbreitung v. HCN im Pflanzenreich

(Greshoff) 125. 572. 573. — V. v. Vanillin (v. Lippmann) 281. — Dunkelfärb. des Rübensaftes bei Luftzutritt u. Tyrosin- u. Homogentisinsäuregehalt (Schulze) 977. — Ggw. von Formaldehyd in grünen Pflanzenteilen (Kimpflin) 977. — Cyanverb. in Passiflora (Guignard) 1056. — Organ. Gerüstsubstanz des Anthozoen-skeletts (Mörner) 1140. — Entdeckung des Formaldehyds in Pflanzen (Pollacci) 1272. — Cyclogallipharate u. Verh. der Cyclogallipharate zu FeCl_3 (Kunz-Krause u. Richter) 1388. — Myelinformen bildende Substanz in Ginkgo-Samen (Senft) 1684.

Kohlehydrate des Kakaos (Maurenbrecher u. Tollens) 53. — Kohlehydrate der Teeblätter (Maurenbrecher u. Tollens) 54. — Stärkemehl (Bloemendal) 176. — Menge des Plus-Zuckers in der Rübe, berechnet als Raffinose (Pellet) 484. — Furool u. Methylfurool liefernde Bestandteile der Lignocellulose (Fromherz) 648. — Albane von *Ficus Vogellii* (Spence) 1207. — Widerstand der natürl. Stärke u. künstl. Amylose gegen Gerstenauszug (Wolf u. Fernbach) 1389. — Zuckerlagerung in der Rübenwurzel (Briem) 1439.

Wachs aus *Raffia Ruffia*; *Arachisalkohol* (Haller) 1699.

Fette vom physiolog. - chem. Standpunkt (Jolles) 54. — Trennung der Fettsäuren des Dorschleberöls (Bull) 54. — Canariöl (Wedemeyer) 748. — Cholesteringehalt der fetten Erdöle u. deren Zusammenhang (Rakusin) 828. — Molekulargewichtsbest. v. Ölen und Fetten (Normann) 1207. — Chinesisches Holzöl (Normann) 1207. — Alkoholyse des Ricinusöls (Haller) 1488.

Wirksame Substanzen von *Tephrosia Vogeli* (Hanriot) 646. — Campher und Campherbäume in Algier (Battandier) 1272. — Balsam von *Hardwickia pinnata* (Hooper) 578. — Koagulation des Kautschuksaftes; elastische Eigenschaften des reinen Kautschuks (Henri) 1140.

Eiweißstoffe des Weizens (Chamberlain) 177. — Unterscheidung zwischen Serumalbumin u. Myoalbumin durch den Philothionwasserstoff (de Rey-Pailhade) 178. — Philothionwasserstoff (de Rey-Pailhade) 179. — Verdauung u. sekretorische Tätigkeit beim Eiweiß des Ricinus (Bruschi) 356. — Proteine des Weizenkornes; Ausgangsmaterial f. d. Hydrolyse (Osborne u. Harris) 484. — Proteine der Ricinusbohne; Ricin (Osborne, Mendel u. Harris) 978. — Jodbindende Gruppe der natürl. Jodeiweißkörper; Jodgorgonsäure (Henze) 1140. — Oxydation von Philothionwasserstoff durch Oxydasen (de Rey-Pailhade) 1489. — Beziehung zwischen Eiweißgehalt der Gerste, Malzausbeute u. Extraktgehalt des Malzes (Neumann) 1508.

Bestandteile des natürl. Indigos (Perkin u. Bloxam) 1272. 1489. — Vorkommen v. Isatin in javanischem Indigo (Perkin) 1273. — Sklererythrin in Extrakten v. *Fungus secalis* (Fernaü) 1273.

Pfeilgifte (Labesse) 125. — Giftigkeit von Bestandteilen der *Tephrosia Vogeli* (Hanriot) 1056. — Opiuntoxine (Weichardt u. Stadlinger) 1839. — *Rhus toxicodendron* (Acree u. Syme) 1802.

Bestandteile der Blätter von *Carpinus Betulus* L. (Alpers) 578.

Vicianin, Blausäureglucosid in den Samen der Wicke (Bertrand) 282. 1440. — Verteil. des Vicianins u. seiner Diastase in Leguminosenkörnern (Bertrand u. Rivkind) 356. — Syringin u. Jasmiflorin (Vintilesco) 902. — Gifte von *Amanita Phalloides* (Abel u. Ford) 902. — Prulauramin in *Cotoneaster microphylla* Wall. (Hérissey) 902. — Solaningegehalt von Kartoffeln; Einfl. der Bodenkultur auf die B. von Solanin in der Kartoffel-

pflanze (v. Morgenstern) 908. — Rhamnosid aus *Ipomoea turpethum* (Votoček u. Kastner) 978. — Glucoside des Faulbaums (Tunmann) 1056. — B. von HCN in Pflanzen (Dunstan u. Henry) 1056. — Linamarin (Jorissen) 1440. — Toxische Wrkg. von Saponin (Bacon u. Marshall) 1274. — Nachweis von Saccharose u. Glucosiden in Körnern von Loganiaceen (Laurent) 1839. — Bakankosin, ein durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid aus den Samen einer *Strychnos*art (Bourquelot u. Hérissey) 1504.

Einfl. des O bei der Schädigung der Fermente durch Wärme (Jodlbauer) 1840. — Intracelluläre Einschlüsse im Blatt von *Rhamnus cathartica* (Tichomirow) 356. — Nachweis von Enzymen in der Lohblüte (Schroeder) 486. — Verh. von Peroxydase gegen Jod (Bach) 578. — Katalasentopographie in der Zuckerrübenwurzel (Staněk) 578. — Einfl. der Temp. auf die Arbeit des proteolyt. Ferments u. der Zymase in abgetöteten Hefezellen (Petruschewsky) 646. — Fermentative Fettspaltung (Hoyer) 646. — Enzymatische Rkk. (Vandevelde) 748. — Enzyme (Schneidewind, Meyer u. Münter) 748. — Glykolyt. Enzyme im Pflanzenorganismus (Stoklasa, Ernest u. Chocenský) 828. 1141. — Fettspalzendes Enzym in der Kolanuß (Mastbaum) 978. — Fermentrkk. im Preßsaft fettreicher Keimlinge (Euler, A. u. H.) 1839. — Lichtwrkg. auf Invertin bei An- u. Abwesenheit von Rohrzucker etc. (Jodlbauer) 1840. — Nucleinsäure spaltendes Ferment in *Cortinellus edodes* (Kikkōji) 1840. — Wrkg. der proteolyt. Enzyme der Nahrungsmittel (Grimmer) 1685. — siehe auch: Katalyse S. VI, sowie tierische Enzyme S. XXXIII.

V. von Atropin in Kartoffelknollen infolge von Transplantation etc. (Lindemuth) 282. — Ggw. von Allantoin u. Abwesenheit von Solanin in Tabakssamen (Scurti u. Perciabosco) 282. — Atropinnachweis in Kartoffelknollen (Strasburger) 743. — Alkaloidgehalt reifer u. unreifer Mohnkapseln (Malin-Punkalaidun) 1057. — Jute u. ihr Samen (Kobert) 1278.

Cannabinol, der wirksame Bestandteil des Haschisch (Czerkis) 1274.

Atractylis gummifera (Angelico) 283. — Zus. der Pflanzensäfte aus Wurzeln (André) 856. — *Linaria vulgaris* Trag. (Klobb u. Fandre) 574. — Heil- u. Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 647. — Binsenmark (Oshima) 828. — Pflanzensäfte aus Stengeln u. Blättern (André) 979.

— Mohnbau- u. Opiumgewinn. (Thoms) 1057. — Gehalt des Pfeffers u. Kakao an Cellulose, Lignin u. Cutin (Fincke) 1141. — *Eriodictyon glutinosum* (Mossler) 1208. — Physiolog. wirksame Bestandteile von philippinischen Medizinalpflanzen (Bacon) 1274. — *Laminaria* (Tunmann) 1440. — Wiesenheu (Hanusch) 1440. — Frucht von *Smilacina Racemosa* u. *Bifolia* (Eldredge u. Liddle) 1750. — Rhabarber (Tschirch u. Edner) 1808.

Pflanzenphysiologie.

Selbsterhitzung des Heues (Boekhout u. de Vries) 1840.

Keimung der Samen von *Acacia decurrens* nach Behandlung mit konz. H_2SO_4 (Zimmermann) 908. — Saatgutimprägung (Köck) 979. — Umsatz der Phosphorverbb. in reifenden Samen (Zaleski) 1440. — H- u. OH-Ionen als Keimungsreize (Fischer) 1836. — Wrkg. von Gemischen kolloidaler Legg. auf die Keimung (Micheels u. De Heen) 1441.

Wanderung der Alkaloide aus dem Pfropfreis in die Unterlage (Meyer u. Schmidt) 1636.

H-Ausscheidung bei der Atmung der Samenpflanzen (Kostytschew) 283. — Anaerobe Atmung der Samenpflanzen; Isolierung der Atmungsenzyme (Stoklassa, Ernest u. Chocenský) 744. 1275. 1750. — Anaerobe Atmung der Samenpflanzen ohne Alkoholbildung (Palladin u. Kostytschew) 1441.

Rolle der H_3PO_4 bei der Pflanzenernährung (Balicka-Iwanowska) 1700.

Stickstoffassimilation durch niedere Organismen (Heinze) 744. — Assimilation der N-Verbb. durch Pilze (Raciborski) 1504. — Auf- u. Abbau des Zuckers in der Natur (Löb) 1803.

B. der Eiweißstoffe der Gerste im Korn u. während des Malz- u. Brauprozesses (Schjerning) 856.

Entstehung des äth. Öles in den Wurzeln von *Primula officinalis* (Goris u. Ducher) 1058. — Entstehung von Solanin in Kartoffeln durch Bakterien (Weil) 1058. — Physiol. Verh. von Dicyandiamid (Perotti) 1841.

B., Verteilung u. Zirkulation der Riechstoffe in Pflanzen (Roure-Bertrand) 908. — B. u. Verteilung des äth. Öles in Pflanzen (Charabot u. Laloue) 905. 1808. — Sukzessive Verteil. der Terpenverbb. unter den Organen lebender Pflanzen (Charabot u. Laloue) 1841. — Riechstoffe (Charabot) 1803.

Tierchemie.

Chem. u. biolog. Unters. überlebender Organe (Wiechowski) 1275.

Bestandteile des Tierkörpers.

V. von Br in menschlichen Organen (Pflibram) 179. — Fl. in Molluskenschalen (Carles) 1141. — Verteilung des Jods bei tuberkulösen Tieren (Loeb u. Michaud) 1276.

V. von A. u. Äthylester im Tierkörper (Reach) 1141. — Lecithinartige Substanzen des Myocardiums u. der quergestreiften Muskeln (Erlandsen) 1141. — Aminosäurevorrat bei verschiedenen Tierarten (Abderhalden, Gigon u. Strauß) 1504. — Cystin in Harnsteinen (Abderhalden) 1505.

Zusammenhang zwischen wahrer u. potentieller Rk. des Blutes bei n. Druck u. in verd. Luft (Aggazzotti) 125. — Stroma der roten Blutkörperchen (Piettre u. Vila) 284. — Nachweis der Ggw. von Aminosäuren in Blut u. Lymphe durch die β -Naphthalinsulfocloridrk. (Howell) 486. — Diffusion unorganischer Salze des Blutes in Legg. von Nichtelektrolyten etc. (Denis) 486. — Proteine des Blutes, besonders ein nicht koagulierbarer Eiweißkörper (Howell) 486. — Katalyse von H_2O_2 bei Ggw. von Blutarten (Filippi) 905. — Peroxydaseaktivität des Blutes (Kastle u. Amoss) 905. — Einw. der Chlf.-Narkose auf das Blut (Perrucci) 905. — Lichtabsorption u. Eisengehalt des Blutfarbstoffs (Aron) 1058. — Blutgerinnung (Loeb) 1276. — Freier Zustand des Zuckers im Blut (Pflüger) 1841. — Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Oposonin u. der roten Blutzelle (Barratt) 1841. — Einfluß der Dyspnoe auf die Beschaffenheit des Blutfarbstoffs (Saito) 1590.

Entfernung von Kolloiden aus ihren Legg.; Enteiweißung von Blutserum (Michaelis u. Rona) 856. — Präcipitink. (Fleischmann u. Michaelis) 1841. — Variationen des Serums während der Wrkg. von A. u. der Anästhetica (Buglia) 1441. — Einfluß der Eiweißkörper des Blutserums auf dessen Gefrierpunkt (Latkowski) 1442. — Einfluß der Temp. auf die agglutinable Substanz (Hirschfeld) 1442. — Hämagoagglutination u. Hämolyse (v. Liebermann) 1750.

Bilirubinkongrement in der Leber bei *Echinococcus* (Kaiserling) 575.

Baktericidie der Galle (Fornet) 829. — Einw. der Galle auf die Hydrolyse von

- Estern durch Pankreassaft** (Loevenhart u. Souder) 1842.
- Darst. des aktiven Prinsips der Nebennieren** (Vanderkleid) 487.
- Cerebrospinalflüssigkeit** (Frenkel-Heiden) 857. — Bei der Zers. von Cephalin entstehende N-haltige Prodd. (Cousin) 1276. — Opt. Verhalten etc. von tierischen Fetten (Rakusin) 284. 1209.
- Einfluß von Adrenalin auf das Glykogen in Leber u. Muskeln** (Agadschanians) 179. — Carminfärbung des Glykogens u. der Kerne (Best) 179.
- Plasteine** (Lukomnik) 1277. — Beziehung des Molkenweißes zur Labgerinnung (Schmidt-Nielsen) 1547.
- Identität von Iguanin mit Carnosin** (Gulewitsch) 413. 1842; (Kutscher) 649. — Bindung des Kreatins im Muskel (Urano) 487. — Verbb. des Carnitins (Krimberg) 648. — Giftige Prodd. des Organismus (Muskelextrakte) (Charrin u. Goupil) 744. — Extraktivstoffe der Muskeln: B. von Histidin bei der Spaltung von Carnosin (Gulewitsch) 829. — Milchsäure in Amphibienmuskeln (Fletcher u. Hopkins) 1442. — Kreatininbildung (Seemann) 1590.
- Heuschreckengrün kein Chlorophyll** (Pfribram) 1842.
- Zus. der Knochen bei Osteomalacie** (McCrudden) 487.
- Gehalt des Frauenharnes an dialysablen Stoffen** (Savare) 1548. — Veränderung der Leitfähigkeit von Harn bei Ggw. von Eiweiß (Wassmuth) 180. — V. von Methylguanidin im Harn (Achelis) 857. — Hexamethylentetramin u. seine Salze (Cystoparin) (Bergell) 487. — V. von Pyridinmethylochlorid im Harn; seine Beziehung zu Tabak u. Kaffee (Kutscher u. Lohmann) 1058. — Stickstoffverteil. im Harn bei verschiedener Ernährung (Schöndorff) 1442. — Best. der nicht dialysablen Stoffe des Harnes (Sasaki) 1547.
- Aufnahme von CO durch das Nervensystem** (Hohe) 829.
- Analyse ein. Steinhaierlunge** (Schulze) 488.
- Elektrometr. Messung der Rk. organ. Fl.** (Foa) 414. — Verhältnis Lab-Pepsin im Magen des Kindes (Wohlgemuth u. Roeder) 575.
- V. von Erepsin im Pankreas** (Vernon) 649. — Aktivierung des Pankreassaftes durch Ca-Salze (Deloienne) 979. 1059. — Enzyme des Pankreas (Mays) 1149.
- Ggw. von Lactase im Darm u. Anpassung des Darmes an Lactose** (Plimmer) 414.
- Bittere Milch** (Trillat u. Sauton) 1700.
- Fermente u. Antifermente** (Jacoby) 180. 358. 1036. — Fermente des Nucleinstoffwechsels (Schittenhelm u. Schmid) 858. — Aktivierung des tryptischen Fermentes im menschlichen Körper (Wohlgemuth) 858. — Fermente der Placenta (Savare) 488. — Labferment des Pankreassaftes (Wohlgemuth) 575. Lipase des Darmsaftes (Boldyrew) 649. — Physiologie der oxydativen Blutfemente (Ewald) 649. — Alkoholoxydase (Rothenbach u. Hoffmann) 745. — Einfluß von Lecithin auf die Verdauungsfermente (Küttner) 829. — Einfluß des A. auf hydrolysierende Enzyme (Schöndorff u. Victorow) 1059. — Wrkg. des Pepsins, bzw. Labfermentes auf konz. Legg. der Prodd. der peptischen Verdauung der Eiweißkörper (Lawrow) 1148. — Coferment der Lipase (Loevenhart) 1209. — Einw. von NaF auf die Wrkg. von Lipase (Loevenhart u. Peirce) 1209. — Harnsäurezerstörendes Ferment der Rinderniere u. Hundeleber (Wieschowski u. Wiener) 1275. — Einw. des bulgar. Fermentes auf die Milch (Bertrand u. Weisweiler) 1277. — Katalase der Frauenmilch (v. d. Velden) 1842. — Enzymunters. (Schouten) 1342. — Identität der tier. Enzyme, die sich an der Hydrolyse verschiedener Ester beteiligen (Loevenhart) 1348. — Kinase in Kuhmilch (Hougardy) 1442. — Einw. von J auf Peroxydase (Bach) 1442. — Verwendung optisch-aktiver Polypeptide zur Prüfung der Wirksamkeit proteolytischer Fermente (Abderhalden u. Koelker) 1548. — Immunisatorische Antidiastasen (Preti) 1687. — Best. des Fermentgehaltes im Mageninhalt (Blum u. Fuld) 1751. — Wrkg. von Salzen auf das Gärvermögen diastatischer Fermente (Preti) 1751. — siehe auch: Katalyse S. VI, sowie: pflanzliche Fermente S. XXXI.
- Toximodifikationen** (Morgenroth u. Rosenthal) 575. — Antitoxin u. Eiweiß (Hamburger) 745. — Aufnahme von Trypsin durch verschiedene Substanzen (Hedin) 880. — Ophiotoxin aus dem Gift der Brillenschlange (Faust) 880. — Habuschlangengift (Ishizaka) 1591.
- Insektenwachs** (Buchner) 859. — Bakterienghalt von Faeces (Klein) 414.
- Glucothiionsäure in Leukocyten** (Mandel u. Levene) 1687.
- Menschlicher Chylin** (Hamill) 415; (Sollmann) 906.

Tierphysiologie.

Physiologie der Mollusken (Mendel und Bradley) 413. — Spec. Förderer der

- experimentellen Parthenogenese (Delage) 359. — Biochem. Versuchsmethodik (Dürrig) 1752.
- Wrkg. des Serums auf die intracellulären Fermente (Baer) 180. — Kontaktwrkgg. in der biolog. Chemie. Enzym u. Plasma (Bokorny) 331. — Anorgan. Fermente u. organ. Enzyme (Bredig) 1278. — Verh. der Schilddrüse zur Autolyse; Stadium der Autolyse durch Best. der Veränderung des E. u. der Leitfähigkeit (Wells u. Benson) 1701.
- Einfluß der Befruchtung u. der Zahl der Zellkerne auf die Säurebildung im Ei (Loeb) 181.
- Ernährung (König) 126. — Ernährung bei frei gewählter Kost (Sundström) 650. — Nährwrkg. im Heu enthaltener Nicht-eiweiße (Müller) 1278. — Frühstücksmittel (Harcourt) 1803.
- Ausatmung von freiem N durch den Organismus (Krogh) 488.
- Einfluß von Blutdruckschwankungen auf die Konz. des arteriellen und venösen Bluts (Erb jun.) 181. — Ausscheid. v. Thiocyanaten aus dem Blut; B. in den Speicheldrüsen (De Souza) 1443. — Veränderung des Bluts nach Blutverlusten u. bei Neubildung (Inagaki) 1505.
- Tägliche u. nächtliche Schwankungen in der Harnsäureausscheid. (Leathes) 415. — Kalkausscheid. im Harn (Boekelman u. Staal) 332. — Ausscheid. von Fett im Hundeharn (Schöndorff) 1443. — Ausscheid. der Chondroitinschwefelsäure (Pons) 1506. — Wrkg. v. Na-Salicylat auf die Harnausscheid. (Fauvel) 1701. — Vork. u. B. von Alkylharnstoffen u. Alkylaminen (Folin) 1803. — Ausscheid. von Indoxylschwefelsäure aus dem Urin Irrsinniger (Borden) 1803.
- Physiologie der Drüsen: Abhängigkeit der Harnabsonderung von der chem. Beschaffenheit des Bluts etc. (Asher und Waldstein) 181. — Bezieh. der Nieren zum Stoffwechsel (Bainbridge u. Beddard) 979. — Magensaftabsonderung (Lönqvist) 359. — Physiologie u. Pharmakologie der Mg-Salze (Meltzer u. Auer) 575. — Einfluß von Physostigmin, Dionin u. Euphthalmin auf die Magensaftbildung (Pewsnor) 576.
- Abbau des Nahrungseiweißes in der Leber (Freund u. Toepfer) 55. — Einw. v. Inosit auf das Kaltblüterherz (Sachs) 182. — Örtliche Wrkg. von Cocain, Novococain, Ällypin u. Stovain auf motor. Nervenstämmen (Läwen) 182. — Experimental-diabetes nach Pankreasextirpation bei Selachiern (Diamare) 359. — Wrkg. von A. auf das Säugetierherz (Backman) 499. — Gefäßmuskulatur (Müller) 576. — Einfluß des A. auf die Gallensekretion (Salant) 576. — Optimaler Rhythmus und Herztetanus (Bornstein) 576. — Wrkg. von Yohimbin auf den Herzmuskel (Müller) 576. — B. von freiem N bei der Darmgärung (Krogh) 650. — Ausscheid. von NaCl u. N durch die Haut (Schwenkenbecher und Spitta) 332. — Physikal.-chem. Bindung v. Stoffen im Blut (Asher u. Rosenfeld) 1059. — Spaltung des Nahrungseiweißes im Darm (Cohnheim) 1548. — Glykogenumsatz in der Kaninchenleber (Bang, Ljungdahl u. Böhm) 1549. — B. von Glykogen in Muskeln (Hatcher und Wolf) 1701. — Verbrauch der Glucose des Bluts durch das Gewebe der Brustdrüse (Kaufmann u. Magne) 284. — Oxydation aliphatischer Verbb. im tierischen Organismus (Dakin) 1804.
- Eiweiß- u. Kohlehydratverdauung im Magendarmkanal (London u. Polowzowa) 126. — Eiweißverdauung (Grimmer) 182. 1843. — Hemmung der peptischen Verdauung infolge Bindung freier HCl durch amphotere Aminokörper (Jastrowitz) 183. — Beeinflussung der Verdauung und Ausnutzung vegetabilischer Nahrungsmittel durch Enzyme d. Pflanzen (Ellenberger) 359. — Verdauung von Hühner- und Serum-eiweiß durch Papain (Jonescu) 360. — Eiweißverdauung u. -resorption im Magen des Hundes (Lang) 360. — Verdauung im tierischen Körper; Pylorusfistelhund u. Gastrolipase (London) 415. — Einfl. von Neutralsalzen auf d. Speichelverdauung (Patten u. Stiles) 489. — Physiologie des Verdauungstraktes. Normale Hunde (Müller) 577. — Physiologie der Verdauungsorgane; Entfernung der Muskulatur von Magen u. Darm des Hundes (Müller) 577. — Einfl. von Salicylsäure u. Salicylaten auf Verdauung u. Gesundheit (Wiley) 1059. — Eiweißresorption im Magen des Hundes (Salaikin) 1143. — Peptische Verdauung von Caseinen (Long) 1278. — Künstl. Verdauungsvers. an pflanzlichen Nahrungsmitteln (Rothe) 1343. — Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal d. Hundes (Abderhalden, Baumann u. London) 1549.
- Säurevergiftung (Eppinger) 55. — Gesamt-N- und Aminosäureausscheidung im Hunger (Brugsch u. Hirsch) 55. — Säurebildung im Hunger (Bönniger u. Mohr) 55. — Phosphorsäure- und Kalkstoffwechsel bei Osteomalacie unter d. Einfluß d. Phosphorthherapie (Hotz) 55. —

Ablauf des Eiweißstoffwechsels (Abderhalden) 56. — Darmfäulnis im Hunger (Baumstark u. Mohr) 56. — Verdauung im tierischen Organismus: Resorption (London) 127. — Anteilnahme des elementaren N am Stoffwechsel der Tiere (Leo) 183; (Oppenheimer) 188. — Gleichgewichtszustände im Stoffwechsel (Ehrström) 360. — Endogener Purinstoffwechsel beim Menschen (Sivén) 361. — Verhalten v. Stärkelag. im Organismus; Ablagerung der Stärke u. Umwandlung in Glykogen (Moscatti) 415. — Einfluß einer Aminosäure auf den Stoffwechsel; Wrkg. einer Tryptophanbeigabe zur Nahrung, die Zein als N-haltigen Bestandteil hat (Willcock u. Hopkins) 416. — Einfl. von subcutaner u. intravenöser Injektion von Salzföhrmitteln auf unbestimmte Peristaltik (Auer) 490. — Einfl. der Nahrung auf d. Ausscheidung von Gallensäuren u. Cholesterin durch die Galle (Goodman) 489. — Adrenalin-glucosurie; Einfluß von Adrenalin auf den Stickstoffwechsel (Underhill und Closson) 490. — Wirkung nicht eiweißartiger N-Verbindungen auf den N-Umsatz im Tierkörper (Kellner) 577. — Ersatz von Eiweiß durch Leim (Rona u. Müller) 650. — Eiweißstoffwechsel (Hämäläinen u. Helme) 650. — Verwertung von Betain durch den Wiederkäuer (Völts) 650. — Eiweißassimilation (Inagaki) 832. — Assimilation d. H_2PO_4 u. des Kalkes aus Kalkphosphaten durch wachsende Tiere (Köhler, Honcamp u. Eisenkolbe) 906. — Nucleinstoffwechsel (Schittenhelm) 979. — Erhöhter Eiweißstoffwechsel (Aronsohn) 1060. — Kreatin u. Kreatinin im Stoffwechsel (af Klercker) 1060. — Respirator. Stoffwechsel nach Arbeit (Porges u. Pfibram) 1848. — Verwertung v. tief abgebautem Eiweiß im Organismus (Abderhalden u. Oppler) 1344. — Störungen des Eiweißabbaues durch HCN (Loewy) 1845. — Assimilation des Nahrungs eiweißes im tier. Organismus (Abderhalden, Funk u. London) 1550. — Abbau racemischer Aminosäuren im Hund (Abderhalden u. Schittenhelm) 1551. — Kraft- u. Stoffwechsel u. zeitl. Ablauf der Zers. beim Hund (Falta, Grote u. Staehlin) 1552. — Abbau v. Polypeptiden durch die Blutkörperchen des Pferdes (Abderhalden u. Deetjen) 1552. — Ort des beginnenden Eiweißabbaues im Organismus (Freund) 1591. — Ausscheidung v. Borsäure aus dem Körper (Wiley) 1701.

Entstehung von Eiweißsubstanzen durch

einen pathogenen Mikroorganismus aus chemisch definierten Körpern (Galimard u. Lacombe) 577.

Stopfende Wirkung des Morphins (Magnus) 56. — Beeinflussung der Schilddrüse durch Schilddrüsensubstanz (Peiser) 56. — Amerik. Wurmameöl (Brüning) 56. — Hippursäuresynthese u. Ausscheidung v. Benzoesäure beim Hunde (Brugsch u. Hirsch) 57. — Amidsubstanzen im Stoffwechsel der Carnivoren (Völts) 127. — Wrkg. v. Asparagin auf den N-Umsatz (Lehmann) 127. — Anästhetische u. letale Menge v. Chlf. im Blut v. Tieren (Buckmaster u. Gardner) 361. — Wrkg. v. Ni-Salzen auf den tierischen Organismus (Dziedzic, W. S. u. S. K., u. Schumow-Sieber) 361. — Einw. von Ergotin auf den Magen u. Darm (Meltzer u. Auer) 416. — Physiolog. Wrkg. u. Stoffwechsel von Anhydrooxymethylen-diphosphorsäure (Mendel u. Underhill) 490. — Beziehung der Ionen zu kontraktile Prozessen; Wrkg. v. Salzlsgg. auf das Cilienepithel v. *Mytilus edulis* (Lillie) 490. — Wrkg. v. Stoffen auf das Herz (Carlson) 491. — Einfluß d. Aminosäuren auf die Acetonkörperausscheid. (Borchardt u. Lange) 491. — Einfluß v. Chloralhydrat auf das Herz (Carlson) 491. — Verh. d. Acetylglucosamins im Tierkörper (Meyer) 491. — Physiolog. Wrkg. v. Euphorbiumharz (Pénierre) 577. — Wrkg. v. Alkalien, Li-Salzen u. Li-haltigen Wässern auf die Magensaftsekretion (Mayeda) 577. — Physiolog. Verh. von Inosit (Mayer) 578. — Verh. von Phytin im Organismus (Horner) 578. — Physiolog. Verh. v. Periglocin (Feigl) 578. — Wrkg. des Arecolins auf den Organismus (Meier) 578. — Einfluß der Valenz der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze (Micheels) 579. — Einw. v. A. auf die Körpertemperatur (v. Wendt) 650. — Wrkg. eines Alkaloids aus der Wurzel v. *Valeriana* (Chevalier) 651. — Pharmakolog. u. kleine Unters. v. Forgenin (Piccinini) 651. — Einw. v. A. auf die Leistungsfähigkeit des Muskels bei isometr. Arbeitsweise (Hellsten) 651. — Pharmakolog. Studium v. Guajacolacetat (Biscaro) 745. — Wrkg. der Glyoxylsäure auf den Tierkörper (Adler) 882. — Diuret. Wrkg. u. Abbau d. Dimethylaminoparaxanthins im Organismus (Forschbach u. Weber) 883. — Umwandl. im Organismus u. Entfernung v. Ameisensäure u. Salzen (Feigl) 980. — Wrkg. der Milchsäure auf das Säugetierherz (Backman) 981. — Einfluß v.

Morphium und Opium auf Magen- und Pankreassaftsekretion (Bickel) 1060. — Einw. kolloidaler Gifte auf Paramäcien (Hausmann u. Kolmer) 1845. — Einfluß v. Bitterwässern auf Magen- u. Pankreassaftsekretion (Pewaner) 1845. — Wrkg. des Tephrosias (Hanriot) 1845. — Pyrazolon-deriv. (Kobert) 1804.

Verhalten v. Ra im tierischen Organismus (Meyer) 1448.

Ursachen der Giftigkeit reiner NaCl-Lsg. u. ihrer Entgiftung durch K u. Ca (Loeb) 188. — Amylenhydratvergiftung (Loewenstein) 184. — Hydrops und Glykosurie bei Uranvergiftung (Fleckseder) 184. — Vergiftungsfall (Bogert) 1148.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Mikrobiologie der Soyabereitung (Saito) 127. — Bereitung von Trockenkulturen (v. Adelloff) 128.

B. v. Fuselöl bei Acetondauerhefegärung (Pringsheim) 128. — Vergär. d. Zuckers ohne Enzyme (Buchner, Meisenheimer u. Schade) 862. — Mehleiggärung „Zur.“ (Teichert) 868. — Buttersäuregärung im Schabzieger (v. Freudenreich u. Jensen) 868. — Milchsäuregärung (Herzog) 868. — Caseingärungen (Rodella) 416. — Ist die bei der alkoh. Hefegärung entstehende Bernsteinsäure Spaltungsprod. des Zuckers? (Kunz) 418. — Buttersäuregärung (Grassberger u. Schattentfro) 492. — Zwischenprodd. d. alkohol. Gärung (Slator) 651. — Einfl. von Mangansalzen auf die alkohol. Gärung (Kayser und Marchand) 1210. 1448. — Alkoholgärung von *Aspergillus niger* (Kostytschew) 1637.

Hefegärung (Ehrlich) 417. — Einfl. der Konstit. der N-Nahrung auf die Gärfähigkeit der Hefe (Pringsheim) 417. — Fuselölbildung der Hefe (Ehrlich) 418. — Synthese der phosphororgan. Verbb. in abgetöteten Hefezellen (Iwanow) 651. — Durch Borate erzeugte Gerinnung (Van Laer) 884. — Stickstoffernährung der Hefe (Pringsheim) 1061. — Bedingungen der Fuselölbildung; Zusammenhang mit dem Eiweißaufbau der Hefe (Ehrlich) 1846. 1637. — Giftwrkg. von Getreide auf untergärrige Bierhefe (Delbrück) 1444. — Wrkg. von Oxalsäure auf Hefe (Lebedew) 1445. — Wrkg. von Reisstoffen auf die Hefe (Schönfeld) 1445. — Reisversuche mit Hefe (Delbrück) 1445. — Hefeauftrieb

(Schönfeld) 1506. — Glykogen; Sporulation der Hefe (Kohl) 1637.

Abtötung von Bakterien durch Licht (Thiele u. Wolf) 492. — Wrkg. der Sporen (Effront) 884. — Kochscher *Bacillus* und seine Kittsubstanz (Auelair u. Paria) 1063. — Wrkg. des Sonnenlichts auf pathogene Bakterien (Wiener) 1506. — Erhöhung der Oxydationswirkung der Essensbakterien durch Fe u. Mn-Salze (Rothenbach u. Hoffmann) 1637. — Fixierung von N durch Bakterien (Greig-Smith) 1638.

Unters. von Typhusstäbchen mittels Malachitgrünährböden (Neumann) 498. — Wachstum von Typhus- u. Colireinkulturen auf Malachitgrünböden (Doebert) 498.

Milchanaeroben der Buttersäuregruppe, die in Milch keine Buttersäuregärung hervorrufen (Rodella) 864. — Aromabildende Bakterien (Van der Leek) 864. — Saccharophobe Bakterien (Kohn) 864. — Bakterienflora des Flaschenbieres (Fuhrmann) 865. — Identifizierung d. *Bacillus mesentericus ruber* (Gruber) 419. — Bakteriolog. Unters. von Kaffeesorten (Kühl) 419. — Stickstoffbakterien mit autotropher Lebensweise (Kaserer) 652. — Milchsäurebakterien (Müller) 885. — Nitrobakterien im Meere (Thomsen) 1210. — N-bindende Bakterien im Golf von Neapel (Benecke) 1210. — Milchsäureerreger des Molkeeisgewerbes (Gruber) 1211. — Differentialdiagnostische Studien über *Pneumokokken* u. *Streptokokken* (Levy) 1211. — Milchsäurebakterien (Löhnis) 1246.

Antisept. Wrkg. von äther. Ölen u. deren Bestandteilen (Kobert) 419.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*)

- Nahrungsmittelchemie (Rähle) 1805.
 Trinkwasserbeurteilung u. -versorgung bei der Feldarmee (Baehr) 835. — Verbesserung von W. durch Aluminatsilicate oder künstl. Zeolithe (Gans) 1644.
 Experimentelle Prüf. isotonischer Mineralwässer (Bergell u. Laband) 1148. — siehe auch: Geologie, S. XLI, Radioaktivität, S. V, Wasserreinigung, S. LI.
 Formaldehyddesinfekt. mit „Autan“ (Wesenberg) 420; (Tomarkin u. Heller) 746; (Nieter) 746. — Formaldehydpräparat Autan (Kirstein) 579. — Bewertung von Desinfektionsmitteln (Blyth) 1446. — Sterilisierung von Fll. mit stark absorbierbarem Licht (Preiß) 816*. — Desinfekt. von EG- u. Trinkgeschirr, bes. von Tuberkulösen (Huhs) 420.
 Pathologie der Lysol- u. Kresolvergiftung (Wandel) 835. — Verminderung der Giftigkeit von AgNO_3 mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Einw. des Lichts (Pigorini) 1446.
 Formol in Nahrungsmitteln (Perrier) 129. — Verteilung des P in Nahrungsmitteln (Balland) 865. 579. — Verteilung des S in Nahrungsmitteln (Balland) 658.
 Fettgehalt von Eselnmilch (Wagner) 420. — Milchhygiene (Leuze) 493. — Labgerinnung der Milch (Slowzow) 494. — Jahreszeitl. Wechsel in der Zus. der Kuhmilch (Sherman) 494. — Kokosmilch (Behre) 495. — Veränderung der Milch durch NaOH oder KOH (Krüger) 658. — Milchindustrie (Teyzeira) 658. — Gewinnung von trockenem Milcheiweiß (Marsmann) 918*. — Sterilisieren von Fll. mit H_2O_2 etc. (Silfverling u. Franzén) 918*. — Milchkonservierung auf physiol. Grundlage (Wulff) 981. — Fixierte Milch (Eury) 982. — Milchsterilisierung mit H_2O_2 (Rousseau) 1144. — Gesäuerte Milch (Metschnikow) 1211. — Zus. von Milch (Hesse) 1446. — Durch Milchsäurebakterien erzeugte Milchsäure (Heinemann) 1805.
 Herst. haltbarer Butter mit H_2O_2 (Hesse) 129. — Charakterist. Eigenschaften der Butter (Hoton) 579. — Sanella (P.) 658. — Geschmacksfehler von Butter durch Berührung mit Pergamentpapier (Burr) 1447. — Erhöhung der Reichert-Meißl-Zahl von Margarine durch Konservierungsmittel (Bemelmans) 1592.
 Alkoholyse von Cocosbutter (Haller u. Youssoufian) 420. — Njavebutter (Wedemeyer) 654. — Physiko-chem. Konstanten von Fettstoffen (Sidersky) 1144. — Refraktion der Fette u. Fettsäuren (Dons) 1212.
 Herst. von fermentierten Käseprodukten (Beddies) 816*. — Edamerkäsereifung (Boekhout und de Vries) 866. — Propionsäuregärung im Emmentaler Käse (v. Freudenreich u. Jensen) 421. — Ursache der braunroten Färbung von Käsen. *Bacterium casei fuscus* (Gruber) 1212. — Ggw. von Aldehyden in Käsen u. ihre Rolle bei der B. des bitteren Geschmacks (Trillat u. Sauton) 1213. 1447.
 Einfl. der Temp. u. der Feuchtigkeit auf die Konservierung von Eiern (de Loverdo) 746. — Konservieren von Eiern (Garantol-Gesellschaft) 918*.
 Bierkrankheiten verursachende Sarcinen (Miškovalef) 886. — Schleimkrankheit des Berliner Weißbieres (Schönfeld) 1592. — Alkoholfreier Salvator (Hanow) 1592.
 Anwendung der Regel: Summe von A. + S. auf persische Weine (Gautier) 129. — Ggw. von H_2BO_3 in sicilianischen Naturweinen (Azzarello) 184. — Extraktion des Farbstoffs von Portweinen; Verwendung des Onocyanins zur Wiederherstellung der Farbe von chaptalisierten Weinen (Cari-Mantrand) 185. — Lecithane im Wein (Plancher u. Manaresi) 285. — Reduktion v. Nitraten in Most u. Wein (Rossi u. Scurti) 285. — Freie u. acetaldehydschweifige S. im Wein (Seifert) 286. — Weinbereitung mit Disulfit u. dem Reinferment Lambrusco (Pantanelli) 579. — Österreichische Naturweine (Haas) 654. — Bitterkrankheit der Weine (Trillat) 746. — Persische Weine von Hamadan (Lecomte) 981. — Weine aus Mascara (Jalade) 1448.
 Zus. von Gärungsweinessig (Ratcliff) 1448.
 Wassergehalt in Brühwürsten (Lührig u. Sartori) 1448.
 Krabbenextrakt (Ackermann u. Kutscher) 982. — Fleischextrakt (Kutscher) 1598.
 Maisbrot (Collin) 866. — Darst. von eiweißreichem Brot (Lorenz) 918*.
 Kakao (Neumann) 287. — Kakao u. Schokolade (Beckurts) 287. — Rösten und

*) Analytisches s. S. XLVIII u. folg.

- Aufschließen von Kakaobohnen (Wendt) 918*. — Kaffeesurrogate (v. Czadek) 982. — Bewertung d. Kakaos als Nahrungs- u. Genußmittel (Neumann) 1144.
- Einfl. des Gehaltes von Weizenmehl an wasserlös. N auf den Backwert (Bremer) 886.
- Analyse von Golden Sirup (Fribourg) 495.
- Analysen von Spanischem Pfeffer (Stillwell) 180. — Gewürzmatta (v. Czadek) 288. — Pfeffer, Zimt, Piment, Nelken (Sprinkmeyer u. Fürstenberg) 421. — Menge von Ca-Oxalat in Zimt- u. Cassiarinde (Hendrick) 746. — Aschengehalt von Paprika (Windisch) 1593. — Verfälschung von Pfeffer (Surie) 1806.
- Dörrobst (Stecher) 421. — Unters. u. Beurteilung v. Marmeladen (Ludwig) 886. — Ggw. v. Salicylsäure in Tomaten (Pellet) 854. — Heidelbeersäfte (Plahl) 887. — Himbeersäfte u. -sirupe (Buttenberg) 982. — Fruchtsaftstatistik (Thamm u. Segin) 983; (Lührig) 984; (Baier u. Hasse) 985; (Schwarz u. Weber) 1448. — Himbeersäfte (Hempel u. Friedrich) 988. — Fruchtsäfte (Juckenack, Büttner u. Prause) 984. — Himbeerrohsäfte und -marmelade (Lobeck) 1213.
- Nicotin in südafrikanischem Tabak (Mc Crae) 580. — Entnicotinisierung von Tabak (Liebig) 919*.
- Talkumieren u. Schwefeln von Rollgerste (Hueppe u. Krizan) 495. — Essbarer Pilz (Chiappella) 1593.
- Best. der Reichert-Meißschen u. Polenske-schen Zahl (Goske) 1641.

VIII. Medizinische Chemie.

- Essigsäurelös. Eiweiß in einer Ascitesfl. (Bretet) 57. — Ehrliche Diazork. bei Lungentuberkulose (Weiss) 57. — Beziehung zwischen Harnsäure u. Aminosäuren bei Gicht (Kionka u. Frey) 58. — Abbau von Fettsäuren bei Diabetes melitus (Baer u. Blum) 185. — Pathogenese der cholämischen Blutungen (Morawitz u. Bierich) 185. — Ausscheidung der endogenen Harnsäure bei Pankreaserkrankung (Rosenberger) 186. — B. von Aceton im Harn (Müller) 866. — Analyse eines Rhinoliths (Durieu) 867; (Javillier) 867. — Zusammensetzung des Harns bei Tollwut (Porcher) 867. — Glucosurie ohne Hyperglucämie (Lépine u. Boulud) 867. — Behandlung der Pityriasis versicolor durch Na-Perborat (Gillot) 867. — Klinischer Wert von Cystopurin (Loose) 488. — Stoffwechselunters. bei Gallenfistel (Shaffer) 887. — Einfl. der Kastration auf den Stoffwechsel bei Osteomalacie (Mc Cruden) 888. — Desinfektion infektiöser Darmentleerungen (Kaiser) 888. — Ätheranästhesie; Vergleich mit d. Chloroformanästhesie (Nieloux) 888. — Cystinurie (Loewy u. Neuberger) 888. — Behandlung von Diabetes mit Secretin (Foster) 1063; (Dakin u. Ransom) 1063. — Diabetische Lipämie (Klemperer und Ueber) 1063. — Vorkommen von Indol im menschl. Mageninhalt (Strauß) 1064. — Nachweis von Gallenstoffen in Frauenmilch (Van der Marck) 1064. — Diagnose der Leberinsuffizienz (Mancini) 1064. — Glykokollabbau bei Ernährungsstörungen des Säuglings (Meyer u. Rietschel) 1064. — Heroismus u. Heroinomanie (Sergi) 1064. — Lokal-anästhetica (Spiegel) 1553. — Ggw. von Milchsäure im Harn einer Schwangeren (Underhill) 1553. — Eiweißzers. bei Atemnot (Voit) 1558. — Ausscheidung von N, Kreatinin u. Harnsäure im Fieber (Leathes) 1553.
- HgCl₂-Gehalt von Sublimatverwandstoffen verschiedenen Alters (Schmidt) 186.
- Salicylsäurederivate, bes. Benzosalin (Zernik) 868.

IX. Pharmazeutische Chemie.

- Herst. von Tinkturen u. Extrakten nach dem Druckverf. (Bruns) 58. — Pharmakologische Unters. von Asaronpflanzen (Brissemoret u. Combes) 180. — Pharmakologie des Äthylchlorids (Embley) 868. — Perkolation u. Maceration zur Herst. von Tinkturen (Herzog) 867. — Osmose im Dienste der Perkolation

(Merk) 524. — Natrium- u. Eisenkakodylat (Barbano) 747. — Warenkunde (Hanausek) 1449. — Pharmasent. Chemie (Flury) 1806.

Verf. zur Extrahierung der Antikörper in den Immunseris (Farbwerke) 141*. — Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 580. 1449. — Zus. von Nährsalzen (Beythien u. Atenstätt) 747. — Färben von Haaren (Akt.-Ges. f. Anilin-fabr.) 918*. — Therapeutische Neuheiten (Rabow) 1064. — Arzneimittel (Zernik) 1065. — Novaspirin (Ruhemann) 1067. — Bromural (Saam) 1450. — Anisothobromin (v. Szatankay) 1806.

E. u. D. von Leinöl (Thaysen) 58. — Gummihaltiges Opium (Thaysen) 58. — Best. der Chinarinden (Florence) 180. — Adrenalin (Krull) 181. — Löffelkraut-spiritus (Lücker) 868. — Chlf. für Nar-

kose (Van der Harst) 868. — Unterscheidung der verschiedenen pharmazeutisch verwendeten Benzoesäuren (Cormimboauf u. Grosman) 581. — Fluid-extrakte (Buttin) 581. — Konservierung von Chlf. u. Erkennung einer Veränderung (Breteau u. Woog) 747. — Ferro- u. Ferroammoniumcitrat (Barbano) 748. Kresole des Handels (Emde) 748. 1067. — Acetanilidhaltige H_2O_2 -Lsgg. (La Wall) 748. — Zersetzlichkeit von H_2O_2 -Lsgg. (Fischer) 1067. — Sublimatvergiftung; Fällung von Hg durch Kermes (Garnier u. Robert) 1067. — Absorption von Salicylsäure bei äußerlichem Gebrauch von Präparaten (Franceschini) 1068. — Protargol u. seine Lsgg. (Brüning) 1450. — Jod-Jodkalium-Injektion mit Guajacol (Maraldi) 1450. — Analyse von Natrium arsenicosum (Fernaue) 1450. — Atoxyl (Fourneau) 1806.

X. Agrikulturchemie.

Unters. von Haferkörnern (Haselhoff) 906. — Agrikulturchemie (Zielstorff) 1701.

Einfl. von Kohlehydraten u. organ. SS. auf Denitrifikationsprozesse (Stoklassa u. Vitek) 59. — Landwirtschaftl. Wert des Bodens v. San Thomé u. der Goldküste für die Kakaokultur (Hébert) 186. — Zus. von Erden v. Französa-Guinea (Hébert) 186. — Entfernung v. „Schwarzalkali“ durch Auslaugen (Cameron u. Patten) 187. — V. u. Verteilung von *Asobacter chroococcum* in Böden (Christensen) 187. — Schutzwrgk. von Kolloiden auf Tonsuspensionen u. natürl. Tonböden (Fickendey) 288. — Wasserverbrauch u. Wasserverdunstung von Lehm- u. Sandboden (v. Seelhorst) 288. — Böden des mittleren Buntsandsteins (Blanck) 288. — Einw. von CaF_2 auf versuvianische Böden (Ampola u. Sante de Grazia) 496. — Steppenböden (Alway) 654; (Alway u. Gortner) 655. — Denitrifikation des Bodens (Ampola u. Sante de Grazia) 655. 906. — Bekämpfung d. *Plasmospora Cubensis* (Köck) 656. — Einfl. d. Wassergehaltes im Boden auf d. Entw. der Haferpflanze (Bünger) 748. — Kalkkonkretionen (Blanck) 906. — Verteilung v. Carbonaten in Steppenboden (Alway u. Mc Doll) 1218. — Einfl. von Mikroorganismen auf die Ausnutzung unlösl. Phosphate durch Pflanzen (Sante de

Grazia u. Cerna) 1214. 1451. — Veränderung eines leichten Sandbodens durch Sterilisation (Koch u. Lüken) 1279. — Einfl. von Mikroorganismen auf die Ausnutzung des *Leucitkalis* durch Pflanzen (Sante de Grazia u. Camiola) 1451. — Biologie der N-bindenden Mikroorganismen (Severin u. Krzemieniewski) 1701. — Alkaliflecken im Geschiebelehm (Willcox) 1702.

Verss. in Vegetationsgefäßen über die Wrkg. von Kalkstickstoff (Stutzer) 289. — Wrkg. des Wolterphosphats (Stutzer) 289. — Brangerstendungsversuche (Reitmair) 289. — Nährstoffverbrauch der Rübe im 1. Vegetationsjahr; Beziehung zum Zucker in der Wurzel (Andriik) 496. — Düngewert d. Schlammes von Hanfrüsten (Calabrese) 656. — Einw. von $NaNO_3$ auf die Vegetation (Sante de Grazia) 656. — Einfluß von Dünger auf die Zus. von Roggensamen (Sante de Grazia u. Caldieri) 656. — Wrkg. von Gründungs-pflanzen im Vergleich zu Salpeter (Schneidewind, Meyer u. Frese) 748. — Phosphorsäureverss. mit Böden (Schneidewind, Meyer u. Frese) 748. — Wirkung der H_2PO_4 hoch- und niedrig-%ig. Thomasmehle (Schneidewind, Meyer u. Frese) 749. — Einfl. von Kalk- u. Magnesiadüngung auf Phosphatdüngung (Werthausser u.

- Zielstoff) 907. — Steigerung d. Wirk-
samkeit v. Knochenmehlphosphorsäure
durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Böttcher) 907. — Zers.
von Calciumcyanamid durch Bakterien
(Perotti) 907. — Wrkg. von Nitrit u.
Impferde auf Sojabohnen (Stutzer) 1279.
— Wrkg. von Kalksalpeter (Stutzer)
1279. — Wrkg. hoher Gaben v. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
bei Ggw. von organ. Substanzen und
 CaCO_3 im Boden (Stutzer) 1280. —
Zuckerrübenzüchtung mit Stickstoffkalk
(Strohmer) 1451. — Wrkg. der Kali-
düngung auf die Gerste (Csérhóti) 1451.
— Wrkg. des Stallmistes (Stoklassa) 1702.
- Vegetationsvers. im Cu-haltigen Boden**
(Stutzer) 289. — Einfluß der in den
unteren Teilen der Halme von Hafer
enthaltenen Mineralstoffe auf die Lage-
rung d. Halme (Lienau u. Stutzer) 289.
— Wasserverbrauch v. Roggen, Gerste,
Weizen u. Kartoffeln (v. Seelhorst) 290.
— Zuckerrübe im abnorm trockenen Jahr
1904 (Bartos) 497. — Nitragin- u. Nitro-
kulturen als Impfmittel f. Hülsenfrüchte
(Bemy) 666. — Schädlicher N in der
Rübe (Andrlik) 1214. — Einfl. d. Boden-
feuchtigkeit u. Stickstoffdüngung auf
Stärke u. Stickstoffsubstanz der Gerste
(Densch) 1280. — Wrkg. von Chilisal-
peter und Ammoniumsulfat (Stechting)
1280. — Nährstoffverbrauch bei Mutter-
rüben u. Setzlingen (Andrlik, Urban u.
Staněk) 1451.
- Analyse für Futterwert der Zuckerfabri-
kationstrockenpülpes** (Pellet, L. u. M.)
511. — Zus. und Verdaulichkeit der
Zuckerschnittel; Wert als Futtermittel
(Honecamp) 907. 1702.
- Verdaulichkeit der Gerstengraupenabfälle**
(Barnstein u. Volhard) 290. — Einfluß
der Futterwürze „Enzymol“ auf Milch-
leistung der Kühe (Duré) 290. — Einfl.
des Asparagins auf Erzeugung d. Milch
u. ihrer Bestandteile (Völz) 290. — Einfl.
nicht eiweißartiger N-Verbb. d. Futter-
mittel auf die Milchproduktion (Morgen,
Beyer u. Westhauser) 907. — Verdaulich-
keit eines fettreichen Reisfuttermehls
durch Schafe (Kellner u. Lepoutre) 908.
— Verdaulichkeit d. Roggenfuttermehls
(Kellner, Just, Honecamp etc.) 908. —
Labung d. Milch etc. (Prylewski) 1214.
— Einfluß des Proteins auf die Milch-
produktion; Stärkewert u. Milchertrag
(Morgen, Beyer u. Westhauser) 1452.
— Verdaulichkeit von Maisenaufutter
durch Schafe (Kellner u. Honecamp) 1702.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

- Anomale Ätzfiguren und ihre Erklärung**
durch die Strukturtheorie (Sommerfeldt)
985.
- Krystallographie. Entstehung v. Kry-
stallen** (Liesegang) 1458. — Optische
Eigenschaften isomorpher Kristalle
(Wulff) 497. — Krystallmessungen (Hla-
watsch) 497. — Veränder. der Absorp-
tionsbanden von Tysonitkristallen im
magnet. Feld (Becquerel) 749. — Poly-
morphie u. Pseudosymmetrie (Wyrou-
bow) 888. — Isomorphismus (Wyrou-
bow) 1146.
- Mineralien. Hollandit** (Brögger) 59. —
Bei der Einw. von K_2CO_3 auf Tantalit
entstehende Gase (Chabrie u. Levallois)
60. — Orthoklas auf Korsika (Deprat)
60. — B. von Quarz u. Tridymit in Sili-
catschmelzen (Quensel) 291. — Drehungs-
vermögen von Quarz bei der Temp. der
fl. Luft (Levi) 291. — Malacone, ein
A- u. He-haltiges Zr-Silicat (Kitchin u.
Winterson) 291. — Serpentin, Meer-
schaum u. Gymnit (Fogy) 292. — Lävrit
u. die Datolithgruppe (Himmelbauer) 292.
— Silicatedelsteine etc. auf den Hawai-
ischen Inseln (Elschner) 293. — Apatit
u. Milarit von Gletsch (Buzs) 368. —
Uranerze aus Deutsch-Ostafrika (Marck-
wald) 369. — Bauxit und lateritartige
Zersetzungsprodd. (Kaiser) 498. — Zus.
von Thorianit; Relative Radioaktivität
seiner Bestandteile (Büchner) 498. —
Markasit-Patina der Pfahlaunephrite
(Kalkowsky) 499. — Nepouit, ein Nickel-
magnesiumhydroxysilicat (Glasser) 499.
1347. — Krystallogr. Beobachtungen an
Mineralien (Colomba) 581. — Unters.
von Silicateschmelzen (Doelter) 657. —
Einfache Kristalle u. Karlsbader Zwi-
linge von Orthoklas (Neugebauer) 657.
— Zeolith (Zambonini) 657. — Pleo-
chromismus von mit basischen Teerfarb-
stoffen angeführten Silicaten (Cornu)
658. — Ursprung des Gagatz (Spiel-
mann) 658; (Mc Intosh) 659. — Ein-

schlüsse in einem Quarzgang (Sjögren) 659. — Brookit im Eisenstein (Lindsay) 659. — Mineralien der Zus. $MgSiO_3$; Tetramorphismus (Allen, Wright und Clement) 749. — Zus. von Hornblende (Penfield u. Stanley) 751. — Konstit. der Biotite (Dalmer) 752. — Mineralog. Notizen (Canfield) 840. — Ytroceraut, ein Yttrium-Thorium-Uranitanat (Hid den u. Warren) 840. 1146. — Quarz aus bituminösem Kalkstein (Gonnard) 840. — Lichtschein bei Granat, Zirkon u. Saphir (Brauns) 986. — Orthoklas aus Dolomit (Linck) 986. — Epidot (Thomas) 986. — Paratacamit, ein Kupferoxychlorid (Smith) 1145. — Beryllkry stalle (Ford) 1145. — Verwachsung v. Rutil u. Eisenglanz (Baumhauer) 1145. — Chalkopyrit (Beckenkamp) 1145. — Pleochroismus durch orientierten Druck am blauen Steinsalz u. Sylvin (Cornu) 1145. — Magnet. Eigenschaften v. Häma tit (Kuns) 1145. 1454. — Limitgesetz am Mursinskitt (v. Fedorow) 1146. — Monazit u. Xenotim (Tschernik) 1215. — Thermolumineszierender Kalkstein (Beljajew) 1215. — Brucit (Karpinsky) 1215. — Schmelzpunktniedrigungen in Silicateschmelzlagg. (Vogt) 1216. — Celsian u. andere Barytfeldspäte (Strand mark) 1216. — Ytroceraut und Topas (Tschernik) 1216. — Granat u. Magnetit (Jacewaki) 1216. — Glaukonit (Smir now) 1217. — Nephelinlager (v. Fedo row) 1217. — Strüverit (Zambonini) 1247. — Periklas (Sommerfeldt) 1247. — An greifbarkeit der Flächen v. Apophyllit kristallen durch HCl (Cornu) 1348. — Franklandit u. eine dem Boronatrocalcit verwandte Verb. (Van't Hoff) 1453. — Molybdäknocker (Schaller) 1454. — Saure u. alkal. Rk. von Mineralien (Cornu) 1508. — Künstl. Färbung von Mineralien (Gaubert) 1508. — Tschernysche wit, ein Amphibol (Duparc u. Pearce) 1509. — Unterscheid. der Glimmerzeo lithe (Cornu) 1509. — Krystallwillinge (Johnsen) 1594. — Pyrrolin (Serra) 1594. — Marignacit, eine Pyrochlor varietät (Weidman u. Lenher) 1594. — Japan. Mineralien (Wada) 1638. — Färbende Substanz im roten Carnallit (Ruff) 1752. — Einw. verschiedener Legg. auf Pyrit u. Markasit (Stokes) 1752. — Po dolit (Tschirwinski) 1753.

Geologische Chemie.

Chem. Petrographie (Sommerfeldt) 752. — Radioaktivitätsmessungen in St. Jo achimsthal (Schmidt) 1146. — Bedeutung

der wasserlös. Humusstoffe für die B. der See- u. Sumpferze (Aschan) 1146. — Porphyrtartige Struktur u. Eutektik (Loewinson-Lessing u. Shemtschuhny) 1217. — Radioaktive Substanz in der Erde u. Atmosphäre (Blanc) 1348. Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. Erzgebirgische Zinnlagerstätten (Mann) 499. — V. von Azurit; B. von natürl. Kupfercarbonat (Millosevich) 582. — Chrysolit von Saint Jean (Michel) 752. — Boteisensteinlager an der Lahn (Hatzfeld) 1146. — Kemberlit in Gängen u. Vulkanembryonen (Voit) 1147. — Metavolitlagerstätten (Lacroix) 1348. — Magnesitvorkommen (Carnaval) 1639. — Co-Ni-Arsenide u. Ag-Lager (Miller) 1905. Gesteine. Umwandlung vulkan. Gesteine in Tonerdephosphat durch physiolog. Prodd. (Lacroix) 60. — Hypersthengabbro im Odenwald (Chelius) 60. — Grön ländische Basalte, Eisen von Uifak (Schwantke) 869. — Eruptivgesteine u. kontaktmetamorph. Sedimente zwischen Glan u. Lauter (Düll) 499. — Kontakte von mittelböhmischem Granit mit Kalkstein (Slavik) 659. — Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen (Vogt) 659. — Metamorphosierter Gabbro (Zambonini) 660. — Petrographie des Tagils (Loewinson-Lessing) 1147. — Petrograph. Unters. im Zentralkaukasus (Loewinson-Lessing) 1147. — Anchiektische u. anchi monomineralische Eruptivgesteine (Vogt) 1218. — Gneise u. metamorphe Schiefer (Klemm) 1281. — Calcitführender Granit (Rimann) 1348. — Magmatische Aus scheidungen von Eisenerz in Granit (Vogt) 1348. — Petrographie von Grön land (Belowsky) 1639. — Gebrannte Tone u. natürl. Schlacken (Bastin) 1639. — Basaltmaare (v. Knebel) 1639. — Au Gehalt von Gebirgsproben u. Solen von Salzlagerstätten (Friedrich) 1808. Organogene. Optische Aktivität und Entstehung des Erdöls (Walden) 582. — V. u. Ausbeutung von Petroleum u. natürlichen Gasen in Ohio (Bownacker) 660. — Recenter Pyropissit (Potonié) 661. — Konstanten von Sumpfbutter (Radcliffe u. Maddocks) 841. — Das Tyndall-Phänomen in Mikroskopie u. Geologie der Naphtha (Rakusin) 841. — Asphaltvorkommen (Steuer) 986. — Asphaltgestein (Höfer) 987. — Erdpech (Höfer) 987. — Anorgan. N der Naphtha (Charitzshkow) 1218.

Wässer, Quellen. Entstehung der Thermalwässer (Gautier) 60. — St. Ru pertusquelle von Bad Abtenau (Ludwig,

Panzer u. Zdzarek) 61. — Radioaktivität von Heilquellen (Aschoff) 293. — Radioaktivität von württemberg. Mineralquellen (Koch) 293. — Radioaktivität der Aachener Thermalquellen (Casares) 294. — Analyse von W. aus Bohrlöchern (Charitschkow) 295. — Quellwassergas (Jorissen) 295. — Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen (Henrich u. Bugge) 500. 753. — Fraktionierung der seltenen Gase aus Mineralwässern (Moureu u. Biquard) 500. — Radioaktivität des Thermalschlammes aus den Bädern von Lucca (Magri) 661. — Fe in Mineralwässern (Carles) 753. 1849. — Viscose oder körnige Natur der Gletscherbewegung (Willcox) 754. — Analyse von Stahlwässern (Ahlum) 843; (Popp) 1281. — Lithiumgehalt des W. von Sciacca (Abati) 987. — Radioaktivität des Regens (Costanzo u. Negro) 987. — Biolog. Unters. des Rheines zwischen Basel u. Mainz (Lauterborn) 1148; zwischen Mainz u. Coblenz (Marsson) 1148. — Radioaktivität der Mineralquellen u. deren Sedimente (Engler u. Sieveking) 1219. — Arsengehalt der Maxquelle (Ebner) 1281. 1595. — Radioaktivität schweizerischer Mineralquellen (v. Sury) 1282. — Radioaktivität von Süßwasserquellen des Taunus (Schmidt) 1849. — Artesisches W. (Gautier u. Moureu) 1753. Luft u. Gase. Ionisation der Atmosphäre über dem Ozean (Eve) 754. — In Kohlen u.

Kohlenstaub eingeschloss. Gase (Trobridge) 754. — Leichte Bestandteile der Luft (Coates) 754. 1454. — Ionengehalt u. Radioaktivität der Luft auf dem großen Ozean (Linke) 841. — Scheinbarer Unterschied der Leitfähigkeit der Atmosphäre bei positiver u. negativer Ladung des Blattelektrometers (Kurs) 987.

Meteorite. Beschreibung u. spektroskopische Unters. eines Meteorsteines (Hartley) 296. — Radioaktivität der Gesteine des Ätna (Castorina) 987. — Thermomagnet. Unters. von Meteorsteinen u. künstliche Ni-Fe-Legierungen (Smith) 1754.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Fumarolenprodd. der Vesuveruption, besonders Pb- u. As-haltige Mineralien (Lacroix) 61. — Vulkanismus (Brun) 296. — Radioaktivität von Eruptionsprodd. (Nasini u. Levi) 296. — Ggw. von Bleiglanz in den durch die Fumarolen des Vesuvus erzeugten Mineralien (Zambonini) 297. — Vulkanische Gesteine von Cap Verde (Chautard) 297. Fumarolentätigkeit (Henrich) 661. — Zus. des Staukegels der Montagne Pelée (Lacroix) 662. — Mineralog. Beobachtungen bei der Vesuveruption (Zambonini) 841. — Analyse von Vesuviasche (Comanducci u. Pescitelli) 988; (Comanducci u. Arena) 988. — Radioaktivität von Vesuvlava (Scarpa) 1849. — Vesuviaschenfall (Tertsch) 1609.

XII. Analytische Chemie.

Reagenzien (Leffmann) 372.

Adsorbierende Eigenschaften von Kohlenarten (Rosenthaler u. Türk) 297; (Rosenthaler) 298. — Pyknometr. Best. von suspendierten Ndd.; Ndd. in Rübensäften (Gillot u. Grosjean) 755. — Best. der D. von absoluten Alkoholen mittels der krit. Lösungstemperatur (Crismer) 1068. — Best. der D. von Krystallen (Berkeley) 1068. — Flüssigkeiten zur Trennung von Mineralien (Clerici) 1849. — Pyknometr. Best. von suspendierten Ndd. (Pellet) 1595; (Gillot u. Grosjean) 1595.

Apparate.

Beleuchtungsquelle für Saccharimeter (Großmann) 61. — App. zur raschen

Best. des Fettgehaltes der Milch (Adorján) 298. — App. zum Aufbewahren von u. Titrieren mit Lauge (Van Ledden Hulsebosch) 870. — App. zur Best. der flücht. S. im Wein (Boetticher) 871. — CO₂-Best. im Bier (Reinke u. Wiebold) 871. — Messung von Titrierfl. etc. (Schloesser u. Grimm) 422. — Vervollkommnung des Endiometers: Umwandlung in einen Grisoumeter; Nachweis u. Best. von CH₄ u. CO (Gréhant) 422. — App. zur Unters. armer Gase durch Absorption (Göllich) 500. — App. zur Best. von SO₂ (Argyriades) 500. — Extraktionsapp. zur Best. des Wasserlös. in Leder (Godfrin) 501. — Absorptionsgefäß für Orsatapparate (Kleine) 584. — Apparate zur S- u. C-Best.

(Kleine) 584. — Anwend. einer Link-quarzplatte (Baissac) 662. — Autolysator (App. zur fortlauf. automat. Gasanalyse) (Strache, Jahoda u. Genzken) 662. — Apparate f. Gasanalyse (Pfeiffer) 663. — Dennstedt- u. Heraeusofen (Holde u. Schlüter) 664. — Präzisionsgärungs-saccharometer (Schönfeld) 755. — Platten aus Rechts- u. Linkquarz (Pellet) 842. — Volumetr. Best. von Glucose (Lami) 842. — Meßapparat (Guignes) 908. — Destillationskolben zur Unters. von Trinkbranntwein (Koebner) 908. — Gärungssaccharometer (Fromme) 909. — App. zur Analyse von Gasgemischen durch Diffusion (Löwenstein) 917*. — Best. von S in Eisen, Gußwaren und Stählen (Barraud) 988. — Schwefelbestimmungssapp. (v. Nostits u. Jänkendorf) 988. — App. zur Best. der Abbindezeit von Zement (Gary) 988. — Photograph. Universalapp. f. Untersuchungsanstalten (Thörner) 1068. — Extraktionsapp. zur Fettbest. in Milch (Lecture) 1069. — Temperaturkorrektur im Zeißschen Butterrefraktometer (Richmond) 1069. — Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennereibetrieb (Frank-Kamenetzky) 1148. — Bombencalorimeter (Jakob) 1148. — Best. von F in Fluoriden (Böhm) 1149. — Gärungssaccharometer mit Glycerinindicator (Goldmann) 1149. — App. zur Best. von W. in Butter (Gray) 1149. — App. zur jodometrischen Chlorbest. (Dobrosserdow) 1219. — Gasanalysator (Gebhardt) 1219. — Ureometer (Neveu) 1283; (Poggi-Escot) 1640. — App. z. Prüfung von Ölen auf Selbstentzündlichkeit (Gill) 1284. — Absorptionsapparate für die Elementaranalyse (Carrasco) 1454. — Eintauchrefraktometer im Brauereilabor. (Mohr) 1455. — Gärungssaccharometer zur Best. des vergärbaren Zuckers in der Würze (Schönfeld) 1455. — App. zum Ablesen des Stärke- u. Trockengehaltes in Kartoffeln (v. d. Heide) 1455. — Nachweis u. Best. von Methan (Gréhan) 1510. — Leimprüfung mit dem Fusiometer (Küttner u. Ulrich) 1708. — App. zur Best. von Fettsäuren (Goske) 1708. — Registrierend. Explosionscalorimeter (Hopkinson) 1754. — Laboratoriumsapparate (Teclu) 1766.

Optische Analyse.

Variable Empfindlichkeit in der Colorimetrie (Horn u. Blake) 131. — Spektroskop. Beobachtungen bei hoher Temperatur (Nasini u. Anderlini) 372. — Spektralanalyse (Exner) 989. — Anwendung

der Funkenspektren bei Homogenitätsprüfungen (Auer v. Welsbach) 1069.

Elementaranalyse.

Reduktion von Cu-Spiralen für die Elementaranalyse N-haltiger Substanzen (Heydenreich) 299. — Best. von C u. H in organ. Verbb. (Carrasco u. Plancher) 299. — Halogenbest. (Moir) 299; (Stepanow) 300; (Bianchi) 664.

Heizwertbestimmungen.

Korrektionsstafel zur Best. des Heizwertes von Gas (Pfeiffer) 665. — Einfluß von H-haltigem O bei der Heizwertbest. (Graefe) 755. 756. 1554; (Langbein) 756. 1554. — Explosion einer Calorimeterbombe (Pleyer) 842. — Verwendung v. elektrol. O in der calorimetr. Bombe (Subow) 909. — Elektr. Best. der spez. Wärme von Öl (Aufhäuser) 1070. — Best. des Heizwertes von Gasen und flüchtigen Fl. (Goutal) 1070. — Best. des Heizwertes v. Brennstoffen (Lenoble) 1150. — Bombencalorimeter (Fries) 1510. — Best. des Heizwertes nach Berthier u. Hypothese v. Welter (Stoecker) 1704.

Gasanalyse.

Analyse brennbarer Gase (de Voldere u. de Smet) 842. — Technische Gasanalyse (Clausset) 1806.

Bodenanalyse.

Best. der HNO_3 im Boden (Gutzeit) 302. — Bakteriolog. Bodenunters. (Löhnis u. Parr) 585; (Perotti) 1151. — Best. des CaCO_3 Gehaltes von Mergel (Van't Kruijs) 756.

Futtermittelanalyse.

Stickstofffreie Extraktstoffe in Ölkuchen (Christensen) 1284. — Best. von mineralischen Verunreinigungen in Futtermehlen mit CCl_4 (Gram) 1850.

Wasseranalyse.

Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen (v. Cochenhausen) 188. — Best. der HNO_3 bei Wasseranalysen (Haastrup) 189. — Bakteriolog. u. mkr. Unters. von W. (Kuckuk) 1151. — Elektr. Widerstand als Unterscheidungsmerkmal für Trinkwasser (Negreanu) 1850. — Best. von NH_3 in W. (Buisson) 1456. 1704. — Härtebest. im W. (Mayer u. Kleiner) 1704.

Elektroanalyse.

Metallbest. durch Elektrolyse (Foerster) 82. 989. — **Elektroanalyse der Metalle** (Fischer) 585. — **Quant. Elektroanalyse** (Staehle) 585. — **Elektroanalyse mit Anwend. intensiv bewegter Elektrolyte** (Fischer) 585. — **Best. von Metallen u. Analyse von Legierungen, Bronzen u. Messing** (Fribourg) 757.

Maßanalyse.

Indikatoren. Rkk. zwischen Säuren u. Methylorange (Veley) 63. — **Farbindikatoren; Farbenumschlag bei Neutralisationsanalyse** (Schoorl) 800. 502. 586. — **Indikatoren (Salm)** 502. — **Acidimetr. u. alkalimetr. Indikatoren** (Salm u. Friedenthal) 1456.

Normallösungen. Einstellen von Normalisg.; Arbeiten mit dem Zeißenchen Eintauchrefraktometer (Wagner, Rinck u. Schultze) 189. — **Neue Substanz als Grundlage der Jodometrie u. Alkalimetrie** (Riegler) 508. — **Ursubstanz für Acidimetrie u. Alkalimetrie** (Rupp) 665. — **Jodometr. Titerbest. von KMnO_4** (Milobendzki) 665. — **Metall. Fe als Titersubstanz für KMnO_4** (Kinder) 665. — **Darst. von n. H_2SO_4** (Richardson) 989. — **Titerstellung von SS. durch Mg** (Vesterberg) 1071. — **Anwendung von Bernsteinsäure in Alkalimetrie u. Acidimetrie** (Phelps u. Hubbard) 1219. 1806. — **n. Ammoniaklsgg. in der Acidimetrie** (Carulla) 1284. — **Kaliumditartrat als Normalmaß** (Carles) 1705.

Mikroskopische Analyse.

In CH_3OH gel. Protoxylin als Einbettungsmittel (de Vecchi) 190. — **Nitron als mikrochem. Reagens** (Visser) 802. — **Anwend. von Gespinnstfasern in der mikrochem. Analyse von anorgan. Stoffen** (Emich) 1071. — **Ultramkr. Löslichkeitsbest. (Bilts)** 1151. — **Botan. Mikrochemie** (Raciborski) 1595.

Analyse von Mineralien.

Spektroskop. Unters. vulkan. Prodd. nach Bunsen (Nasini u. Anderlini) 872.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Analyse der Metalle der 1. Gruppe in Ggw. von Mg (Makowski) 802. — **Reinheitsrkk. der Pharmakopöe** (Schoorl) 757. — **Qualitative Analyse** (Noyes u. Bray) 1850.

Metalloide.

Sauerstoff. Best. superoxydischer Verb. mittels Alkalihypoiodid (Rupp u. Mielck) 1852.

Schwefel. Best. der H_2SO_4 durch Benzidin (Friedheim u. Nydegger) 504. — **Best. von freiem S** (Berger) 666. 1596. — **Nachweis von Sulfiten neben Thio-sulfaten u. Thionaten** (Votoček) 843. — **Best. von S im Eisen** (Dussier) 989. — **Schwefelbest. im Pyrit** (Dennstedt und Hasler) 990; (Lunge) 1806. — **Nachweis von Thio-sulfaten in Nahrungsmitteln, auch bei Ggw. von Sulfiten** (Gutmann) 1152. — **Best. des Gesamt-S in Ichthyolpräparaten mittels Na_2O_2** (Hinterakirch) 1220. — **Best. von SO_2 in Weinen** (Vetere) 1640.

Chlor. Trennung von Cl u. Br durch H_2O_2 (Jannasch) 64. — **Best. der HCl in Eisenbeizen** (Eyer) 190. — **Best. von Cl in Trinkwasser** (Shutt u. Charlton) 372. — **Best. der Halogene in organ. Verb. mit Metallammoniumverb.** (Chablay) 980. — **Best. der Chloride in Rotweinen** (Goyaud) 1073. — **Unterscheid. der Haloide in den Alkalisalzen** (Reichard) 1456. — **Best. v. Chloriden** (Rosanoff u. Hill) 1596. — **Trennung von Chloriden u. Bromiden** (Andrews) 1597. — **Best. des Cl im Urin** (Ripiton) 1640.

Jod. Volumetr. Best. von Jodiden bei Ggw. von Cl- und Br-Ionen (Rupp u. Horn) 64. — **Wertbest. jodhaltiger Präparate** (Rupp u. Kost) 1284.

Fluor. Abscheidung u. Best. von SiF_4 in der Fluoridanalyse (Hileman) 95. — **Jodometr. Best. von F** (Hileman) 302. 758. — **Best. von F in Böden, Gesteinen u. Pflanzenaschen, besond. bei Rauchschäden** (Graf zu Leiningen-Westerburg) 505. — **Best. von F in Mineralwässern** (Carles) 990. — **Best. des F; Zus. des Eisenfluorids** (Deussen) 1554.

Stickstoff. Best. von Nitraten (Sinatt) 308. — **Ammoniakdest. mit und ohne Wasserkühlung bei der Kjeldalschen N-Best.** (Pescheck) 308. — **Nachweis von HNO_2 u. HNO_3** (Wagner) 666. — **Kjeldalsche Methode** (Milbaur) 1457. — **Trennung von NH_3 u. Monomethylamin** (François) 1511. — **Ammoniakanalyse** (Lucion u. De Paape) 1807.

Phosphor. Phosphorsäure (Cowley) 308. — **Best. der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammonium** (Pellet) 506. — **Erkennung von wenig weißem P neben viel Phosphoresquisulid** (Aronstein) 1858. — **Best. der freien Säure in**

- Superphosphaten (Van Dormael) 1455. — H_2PO_4 -Best. in Düngemitteln (Mach) 1457.
- Arsen.** Best. der gesamten As_2O_3 in London-Purple (Mahin) 66. — Nachweis geringer Mengen von As (Chapman u. Law) 667. — As-Rk. der Pharmakopöe (Schoorl) 758. — Trennung des As von Cu als Ammoniummagnesiumarseniat (Geoch u. Phelps) 758. — Normales V. von As im Organismus (Schaefer) 1511.
- Antimon.** Techn. Best. von As u. Sb in Erzen etc. (Low) 505. — Elektrolyt. Sb-Best. (Dormaar) 759. — Direkte Best. von Sb (Rowell) 759. — Best. von Sb und Sn in Babbitt; Letternmetall etc. (Low) 991. — Volumetr. Best. von Sb (Duncan) 1078. — Kermes (Bougault) 1285.
- Kohlenstoff.** Steinkohlen (Hart) 190. — Feuchtigkeit in Kohlen (Sommermeier) 190. — Best. von CO_2 (Rebenstoff) 507. — Analyse v. $CaCl_2$ nach Finkener (Rothe und Hinrichsen) 992. — Kohlenunters. (Cox) 1598.
- Silicium.** Kieselfluorwasserstoffsäure (Schucht und Möller) 66. — Best. der Kieselfluorwasserstoffsäure neben HCl u. $NaCl$ in den Abwässern der Kieselfluornatriumgewinnung (Kohn u. Wessely) 1078. — Porzellanschalen bei Si-Bestimmungen (Kortright) 1152. — Best. des Si in Ferrosilicium u. Metallsiliciden (Jouve) 1221.
- Metalle.**
- Acetylen** als Fällungsreagens (Erdmann) 1078. — Metalltrennung im getrockneten HCl -Strom (Jannasch u. Heimann) 428. — Einw. von Ferro- u. Ferricyankalium auf die ammoniakal. Lsgg. von Metallsalzen (Grossmann) 588.
- Kalium.** Phosphormolybdänsäure als Reagens auf K (Schlicht) 424. — Phosphorwolframsäure als Reagens auf K (Meyer) 909. — Titration des Gesamt- u. freien Alkalis in Seifen (Grélot) 1458. — Trennung von K u. Na als Chloroplatinate (Morozewicz) 1512.
- Natrium.** Nachw. und Best. von $NaCl$ in Chlorzinn (Heermann) 586. — Nachw. v. $NaHCO_3$ in Milch mit Aspirin (Lelli) 909. — Best. v. freiem u. kohlensaurem Alkali in Seife (Davidsohn u. Weber) 1358.
- Thallium.** Best. des Thalliums (Hawley) 1754.
- Ammonium.** Jodometr. NH_3 -Best. (Artmann u. Skrabal) 667.
- Calcium.** Titrimetr. Kalkbest. in der Zuckerfabrikation (Pallet) 1285.
- Barium.** Nachw. v. Ba, Sr u. Ca (Benedict) 67. — Trennung von Ba, Sr und Ca (Caron u. Raquet) 507. — Unters. von BaO_3 (Löb) 587. — Wertbest. von BaS (Wessely) 587. — Analyt. Eigenschaften von Ba u. Sr (Baubigny) 1221. — Calcinierung von $BaSO_4$ -Ndd. (de Koninck) 1458. — Reduktion von $BaSO_4$ (Folin) 1807.
- Magnesium.** Arsenatprozeß zur Trennung des Mg u. der Alkalien (Browning u. Drushal) 1466.
- Aluminium.** Jodometr. Best. von Tonerde u. freier S. in Aluminiumsulfat u. Alaun (Moody) 760. — Best. von Al in Silicaten (Hinrichsen) 1598.
- Beryllium.** Abscheidung u. Best. von Be (Parsons u. Barnes) 67. — Trennung von Be u. Al (Friedheim) 191.
- Seltene Erden.** Trennung der Erden der Yttriumgruppe (Bettendorf) 1285. — Trennung von Yttererden (James) 1705.
- Chrom.** Chrombest. in Spezial-Chromstahl (Hannack) 992. — Best. der Basizität von Chrombrühen u. Chromextrakten (Appelius u. Schall) 1854. — Basizität der Chrombrühen (Kopecky) 1854.
- Eisen.** Titration von Ferrosalzen mit Alkalihypoiodit (Rupp u. Horn) 587. — Ferro- u. Ferrisalze (Siboni) 760. — Ätzverf. zur Gefügeunters. v. schmiedbarem Eisen (Heyn) 909. — Best. v. Fe in Eisenerzen (Müller) 992. 1458; (Lehnkering) 1458. 1640; (Kinder) 1459. — Analyse von Eisenprodd. mit hohem Cr-Gehalt (Gallo) 1221. — Spez. Gew. u. Si-Gehalt in Ferrosilicium (Rothe) 1459. — Nachweis von Fe in W. (Klut) 1512. — Trennung von Fe, Ti u. Al; Anwendung einer Membran in der quant. Elektroanalyse (Magri u. Ercolini) 1705.
- Zink.** Empfindl. Methode d. Zn-Fällung (Bertrand u. Javillier) 424. 1228. — Volumetr. Best. von Zn (Müller) 848. — Best. von in Erzen als Carbonat oder Silicat enthaltenem Zink (Walker u. Schreiber) 1076. — Best. von Zn mit Ferrocyanid (Seaman) 1076. — Elektrolyt. Zinkfällung mittels rotierender Elektroden (Price u. Judge) 1076. — Ggw. von Zn in technischem A. (Guérin) 1077. — Trennung des Zn von Ni, Co, Fe u. Mn durch H_2S (Funk) 1077. — Analyse von Zinkmineralien (Müller) 1223. — Einfl. von NH_4 -Salzen bei der Zinktitration nach Schaffner (Hassreidter) 1459. — Ggw. von Zink in Alkoholen (Roman u. Delluc) 1459. — Einfl. von

- Fe u. Mn auf die Zn-Best. nach Schaffner (Huybrechts) 1460. — Zinkeranalyse (Stone u. Waring) 1599.
- Mangan. Manganbest. in Trinkwasser (Noll) 1223; (Lührig u. Becker) 1287. — Manganbest. bei Anwesenheit v. Wolfram (v. Knorre) 1354.
- Kobalt. In der analyt. Chemie verwendbare Rk. der Co-Salze (Alvarez) 424. — Trennung des Co von Mn und Fe durch KNO_3 (Funk) 668.
- Uran. Quantit. Fällung von Uranperoxyd (Mazzucchelli) 308. 304.
- Blei. Mennige (Reinsch) 998. — Elektrolyt. Best. von Pb (Vortmann) 1512. — Colorimetr. Best. von Pb in Trinkwasser (Egeling) 1600. — Elektrolyt. Best. von Pb in Sn-Pb-Legierungen u. Weißblechen (Westerkamp) 1807. — Löslichkeit u. Auswaschen von PbSO_4 -Ndd. (de Koninck) 1807.
- Quecksilber. Volumetr. Best. von Hg (Rupp) 68. — Gehaltsbest. von galen. Präparaten des Arzneibuches (Rupp) 304. — Alkal. Hg_2 -Leg. als Oxydationsmittel in der Maßanalyse (Romijn) 372. — Best. des Sublimatgehaltes in Verbindungen (Utz) 373. — Rkk. des Hg_2 (Orlow) 424. — Titration von Mercurosalzen mit KMnO_4 (Randall) 1152.
- Silber. Rasche elektrolyt. Abscheidung u. Trennung der Metalle der Ag- u. Cu-Gruppe u. Zn (Sand) 1460. — Best. minimaler Mengen von Ag u. Au (Friedrich) 1807.
- Kupfer. Unters. u. Beurteilung von Cu- u. S-haltigen Mitteln gegen Rebenkrankheiten (Kelhofer, Dussere u. Jeanprêtre) 373. — Volumetr. Best. von Cu mit KJ (Cantoni u. Rosenstein) 508; (Moser) 910. — Best. des CuSO_4 - u. H_2SO_4 -Gehalts in galvanoplast. Bädern (Wogrinsz u. Kittel) 508. — Untersuchungsmethoden für die elektrolyt. Cu-Raffination (Koch) 668. — Best. u. Scheidung des Cu durch Fällung der Cuprosalze mit C_2H_2 (Erdmann u. Makowka) 1074. — Gasometr. Best. von Cu-Salzen durch Hydrazinsulfat (de Girard u. de Saporta) 1808.
- Wismut. Volumetr. Bi-Best. (Moser) 1224.
- Wolfram. Best. von Wolframsäure in Wolframerszen (Watts) 760. — Wolframbest. in Wolframstahl (v. Knorre) 993.
- Molybdän. Einw. von Phenylhydrazin auf Molybdate (Pozzi-Escot) 1460.
- Titan. Colorimetr. Best. von Ti; Anwendbarkeit neben Fe (Faber) 1153. — Volumetr. Ti-Best. (Gallo) 1600.
- Niob. Best. von Niob u. Tantal bei Ggw. von Titan (Warren) 761. 1153.
- Zinn. Elektrolyt. Trennung des Sn von Mn, Fe u. Cr (Puschin) 305. 1755. — Chines. Zinn (Browne) 1153. — Elektrolyt. Trennung von Sn u. As (Lampén) 1224.
- Gold. Nachweis von Gold auf nassem Weg in Sanden (Fournier) 1287. — Einw. von Phenylhydrazin auf Metallsalze; Nachweis u. colorimetr. Best. sehr kleiner Goldmengen (Pozzi-Escot) 1460.
- Platin. Verh. von Edelmetallen gegen C_2H_2 (Makowka) 1075.
- Palladium. Abscheidung u. Best. von Pd durch Fälln mit C_2H_2 in saurer Leg. (Erdmann u. Makowka) 1075.

Analyse organ. Verbindungen.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

- Best. des wahren Alkalitätswertes der Aschen (Farnsteiner) 1855.
- Best. des Wassergehaltes von Nahrungsmitteln durch Dest. (Van der Laar) 1809.
- Wichtigkeit des Zerfalles von Jodoform u. Chlf. in Pflanzenölen für die Best. der Jodzähl (Popow) 843. — Verwendung von alkoh. KOH u. NaOH zur Best. der Verseifungszahl (Holde) 1756.
- Farbenrkk. von organ. Verbb. (Alvarez) 669. — Quant. Nachweis von losgebundenen Methylengruppen (Votoček u. Veselý) 761.
- Kohlenwasserstoffe. Best. von Paraffin in Ozokerit u. Ceresin (Marcusson u. Schlüter) 1356. — Best. von Bzl. in Leuchtgas (Morton) 509.
- N-haltige Derivate der KW-stoffe. Best. von Acetanilid u. Phenacetin in pharmazeut. Präparaten (Turner u. Vandenkleed) 1641.
- Alkohole. Best. kleiner Mengen von Äthylalkohol (Stritar) 374. — Best. höherer Alkohole (Mann u. Stacy) 761. Holzgeist in Aceton (Babington) 1641. — Veresterung u. Best. der Terpenalkohole in äth. Ölen (Boulex) 675. 1154. — Best. des Linalools in Linaloeöl (Simmons) 1356.
- Aldehyde u. Ketone. Best. von Handelsformaldehyd; Anwendung als Beizmittel für Saatgut (Doby) 1153. — Hg-Lsg. als Reagens auf Aldehyde, besonders Formaldehyd (Feder) 1355. — Rk. des Chlorals (Covelli) 1461. — Best. des Camphers (Arnost) 70.
- Säuren. Rasche Best. der Citronensäure (Ulpiani u. Parrozzani) 69. — Verwendung von Ca-Tartrat zum Nachweis von Weinsäure (Sullivan u. Crampton)

- 374; (Oetker) 762. — Best. von Nitrilen u. Carbylaminen (Guillemard) 669. 1601. — Nachweis physiologisch wichtiger Stoffe (Herszog) 762. — Rk. der Ameisensäure (Comanducci) 910. — Volumetr. Best. von organ. SS. (Duchemin u. Criquebeuf) 1601. — Best. von Cholin u. Betain in pflanzlichen Stoffen; Lecithine (Staněk) 1078. — Best. von Salicylsäure in eingemachten Tomaten, Saucen etc. (Dubois) 181. — Na-Salicylat (Alcock) 763.
- Derivate der Kohlensäure.** Unters. von techn. CO_2 ; Druck u. Reinheit von fl. CO_2 (Thiele u. Deckert) 1756. — Best. von HCN in den Samen von *Phaseolus lunatus* (Kohn-Abrest) 69. — Phthalophenon als Reagenspapier auf HCN (Thiery) 994.
- Chinone.** Rk. der Oxrychinone (Brissmoret u. Combes) 994. — Nachweis u. Best. von α - u. β -Naphthochinon, Phthalon u. Phthalsäure (Boswell) 1154.
- Heterocyclische Verbb.** Best. von Methylfuro (Fromherz) 645. — Trennung u. Best. von Indol u. Skatol (Herter u. Foster) 70. — Glyoxylsäurerk. von Tryptophan, Indol u. Skatol (Dakin) 910.
- Eiweißstoffe.** Best. von Tryptophan in Eiweißspaltungsprodd. (Levene u. Rouiller) 1461. — Nachweis des Tryptophans u. Phenylalanins (Mayeda) 1555.
- Kohlehydrate.** Elektroentfärbung in der opt. Zuckersanalyse (Wiechmann) 71. — Fehlingsche Lsg.; Best. der reduzierenden Körper in den Zuckern etc. (Pellet) 71. — Rkk. des Lignins (Combes) 182. — Analyse von Zuckerrüben (Davoll) 133. — Farbrkk. von Kohlehydraten mit Indol u. Skatol (Weehuizen) 184. — Best. von Zucker mit Fehlingscher Lsg. (Kelhofer) 375. — Methodik der Zuckerbest. (Bang) 375. — Nachw. von Pentosen (Sachs) 377. — Traubenzuckerbest. mit stark alkal. Fehlingscher Lsg. (Lavalle) 425. — Farbrkk. von reduzierenden Zuckern mit Dinitrobenzol in alkal. Lsg. (Chavassieu u. Morel) 509. — Verschiedene scheinbare u. wirkliche Reinheiten, die man bei dem gleichen Prod. errechnen kann. Verhältnis von organ. Substanz : Asche (Pellet) 509. — Berechnung des Einflusses der Alkalinität der Melassen auf das Verhältnis organ. Substanz : Asche. Best. der organ. Substanzen in Säften u. Sirupen (Pellet) 510. — Analyse von Rohrrohrzuckern; Einfluß des Bleind.; Inversion bei der Best. des kristallisierbaren Zuckers; Analyse eines ägypt. Rohzuckers (Pellet, H. u. L.) 510. — Best. der Asche in Melassen; Salzquotient u. wirkliche Reinheit (Pellet) 510. — Berechnung der wirklichen Analysen aus den scheinbaren (Pellet) 510. — Berechnung der relativen Mittel in der chem. Kontrolle der Zuckerfabrikation (Leroy) 511. — Best. des Zuckers in der Trockenpflanze (Pellet, H. u. L.) 511. — Einfl. des invertierten Zuckers auf das Saccharimeter von Brix (Fribourg) 512. — Best. von Saccharose u. reduzierenden Zuckern in fl. Zuckerprodd. (Wiechmann) 588. — Nichteinfl. des Kolloidwassers bei der Zuckerbest. in Rüben (Pellet, H. u. L.) 670. — Klärung der Rübensäfte mit Phosphormolybdänsäure; Nichteinfl. des entstandenen Nd. auf den Zuckergehalt der Lsg. (Pellet, H. u. L.) 670. — Nachweis von Rohrzucker in Milchsucker (Beythien u. Friedrich) 768. — Best. von Methylpentosen (Jolles) 768. — Volumetr. Zuckerbest. (Watt) 768. — Best. der reduzierenden Zucker (Bertrand) 768. — Trennung der Kohlehydrate durch Reinhefen (König u. Hörmann) 848. — Best. der Raffinose (Ofner) 995. — Farbrkk. der Pentosen (Bial) 1078. — Best. der Rohfaser (Pellet) 1287. — Einfl. des bas. Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in was. Lsg. (Bates u. Blake) 1288. — Reinheits- u. Salzquotient u. Verhältnis organ. Substanz : Asche (Robart) 1288. — Nachweis kleiner Mengen von Raffinose (Neuberg u. Marx) 1821. 1408. — Polarimetr. Best. der Zuckerarten im Honig (Lehmann u. Stadlinger) 1555. — Nachweis von Gelatine in Stärkesirup (Vamvakas) 1706. — Saccharosebest. im Osmosewasser (Andrlik u. Staněk) 1757.
- Alkaloide.** Best. von Morphin in Opium (Picard) 188. — Narkotische Extrakte (Matthes u. Rammstedt) 308. — Best. des Hydrastingehalts von *Extractum Hydrastis canadensis fluidum* (Heyl) 879; (Van der Haar) 879. — Rkk. des Narceins, Narcotins u. Papaverins (Reichard) 879. 847. 1812. — Thalleiochink. (Fühner) 673. — Herapathitrk. (Madsen) 673. — Best. von Strychnin in *Nux vomica* durch die HNO_3 -Methode (Webster u. Pursel) 1079. — Best. von Strychnin in *Nux vomica* (Gordin) 1079. — Opiumunters. (Farr u. Wright) 1080; (Doht) 1359. — Chininbest. (Christensen) 1464. — Emetin (Peroni) 1648. — Verwendung von Pikrolonsäure zur Wert-

- best. von Drogen etc. (Matthes u. Rammstedt) 1812.
- Farbstoffe.** Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode (Marchlewski) 678. — Indigoanalyse (Orchardson, Wood u. Bloxam) 847. — Nachweis v. Farbstoffen auf der Faser (Peltzer) 996. — Indigotinbest. im Handelsindigo (Bergtheil u. Brigge) 1289. — Anwendung von CCl_4 zum Nachweis v. Farbstoffen in Teigwaren (Vetere) 1859.
- Bitterstoffe.** Nachweis u. Rkk. des Santonins (Reichard) 996. — Unters. v. Canthariden (Self u. Greenish) 1227.
- Gerbstoffe.** Degradationsanalyse 309. — Chromhautpulver (Paessler u. Appellius) 880. — Verwendung von Formaldehyd zur Prüfung von Gerbstoffen (Jean u. Frabot) 880. — Tanninbest. in Quebrachohols u. -extrakt (Etchegorry) 590. — Best. der Gerbsäure in Gerbstoffen (Vaubel u. Scheuer) 676. — Entgerben der Legg. in der Gerbmaterianalyse (Parker u. Bennett) 768. — Gerbstoffanalyse (Procter u. Bennett) 769. 997. — Bewertung v. Gerbmaterian (Walicenus) 848. — Einw. von Formaldehyd auf Gerbstoffe (Jean und Frabot) 849. — Wert der Hautpulvermethode für Gerbanalyse (Reed) 849. — Gerbstoffanalyse (Herrenschmidt) 1227. — Best. der freien S. in Gerbebrühen (Hoppenstedt) 1228. — Gerbstoffbest. (Earp) 1359; (Procter) 1859. — Titration der Gerb- u. Gallussäure (Hinrichsen u. Kedeady) 1465. — Best. von Catecholgerbstoffen in Sumach (Nierenstein und Webster) 1601. — Hautpulver für Gerbstoffanalyse (Bennett) 1758.
- Mineral- und Erdöle.** Best. des Flamm- u. Brennpunktes von Schmierölen im offenen Tiegel (Marcusson) 196. — Konstanten in der Mineralschmierölanalyse (Kissling) 514. — Wertbest. von Carburierölen; Ölvergasung (Spiegel) 849. — Best. der VZ. von Schmierölen, die verseifbare Fette enthalten (Schreiber) 998. — Konstanten in der Mineralschmierölanalyse (Kissling) 1228. — Valentische Rk. (Graefe) 1818.
- Ätherische Öle und Harze.** Absinthöl (Cuniasse) 1289. 1818. — Analyt. Daten über span. Thymianöl (Rodie) 1601. — Einw. von Br auf ätherische Öle (Moessler) 1758. — Analyse des Pigments in Farben, die eine brennbare Subst. enthalten (Thomson) 72. — Scammoniaharze: Ersatzmittel, Verfälschungen, Identifizierung u. Nachweis (Guigues) 309. — Anwendung von Neßlers Reagens zur Charakterisierung von Gummi (Vamvakas) 676. — Best. von Terpentinhars resp. Abietinsäure in Harzen, Lacken etc. (Rebe) 997.
- Lacke und Firnisse.** Analyse von mit Öl gekochten Farben und Gemälden (Dégoul) 425. — Analyse u. Fabrikation von Lacken u. Firnissen (Bottler) 513. — Best. von Kolophonium in Lacken (Hill) 518. — Best. der Konsistenz von Lacken (Andés) 1464.
- Fette und fette Öle.** Best. von Paraffin im Unverseifbaren animalischer Fette (Lewkowitsch) 996. — Best. der unverseifbaren Bestandteile in Fetten (Sehicht u. Halpern) 1156. — Nachweis der Verfälschung von Schweinefett durch Cocosfett (Robin) 1518. — Fettanalyse (Fahrian) 1757. — Fettbest. mit CCl_4 (Vollrath) 1810. — Unters. der Lebertranen (Kreis) 806. — Nachweis geringer Mengen von Arachisöl in Olivenöl (Blarez) 767. — Nachweis von Cottonöl (Petkow) 767. — Halphensche Rk. (Rupp) 846. — Sesamölrk. (Gerber) 846. — Verseifung von Bienenwachs (Bohrisch) 1078. — Analyse von Fischtranen (Halphen) 1811.
- Butter u. Margarine.** Butteranalyse (Bellier) 184. — Rasche Best. von W. in Butter (Patrick) 186. — Nachweis von Cocosfett in Butter (Lührig) 186. — Best. von Cocosnußöl in Butter (Harris) 187. — Butterfettbest. (Froehner) 378. — Milchfettbest. (Beger) 876. — Krystallograph. Beurteilung von Butter (Legros) 589. — Best. der Reichert-Meißleichen Zahl von Butter (Vandam) 589. — Nachweis von Butterverfälschungen durch Cocosfett u. Oleomargarine (Robin) 671. — Unterscheidung des Cocosfettes von Butter etc. (Hanus) 845. — Silberzahlmethode von Wijman u. Reijst (Svoboda) 846. — Nachweis von Cocosfett in Butter (v. Morgenstern u. Wolbring) 995. — Nachweis u. Best. von Cocosnußöl in Butter (Hodgson) 1156. — Best. der kritischen Lösungstemp. der Butter in 99,1%, ig. A. (Vandam) 1810. — Best. der D. von absol. A.; Anwendung zur Butteranalyse (Orsmer) 1811.
- Seifen u. Kerzen.** Nachweis vom Tran in Seife (Van Itallie) 192.
- Wachse.** Verseifung des Bienenwachses (Buchner) 911. 1079.
- Milch.** Fettbest. in Rahm (Burr) 72. 1462. — Enzymoskop. Tabletten zur Kontrolle von pasteurisierter Milch (Bruère) 876. — Best. von Fett in Milch (Kundrat u. Rosam) 512. — Fettbest. in Rahm

- u. Milch (Bonnema) 512. — Fettbest. in ausgebuttertem Rahm (Hesse) 513. — Rahmfettbest. mit dem Produktenbutyrometer (Klein u. Janoss) 764. — Best. von Konservierungsmitteln in Milch (Shrewsbury) 766. — Best. von Formaldehyd in Milch etc. (Richardson) 845. — Oxydationsindex der Milch (Comanducci) 911. — Refraktometr. Nachweis von Wasserszusatz in Milch (Ackermann) 995. — Nachweis von Rohrzucker in Milch u. Rahm (Anderson) 1156. — Acidbutyrometrische Rahmfettbest. (Köhler) 1156. — Rahmunters. (Hesse) 1236. — Rahmfettbest. (Bialon) 1288. — Fettbest. in kondens. Milch (Hals u. Klykken) 1288. — Milchanalyse (Carlinfanti u. Pierrandrei) 1357. — Best. von Frauenmilchbutter (Primavera) 1357. — Rahmunters. (Klein) 1462. — Refraktometr. Unters. von Milch u. Sahne (Baier u. Neumann) 1706. — Nachweis von Formaldehyd in Milch (Rosenheim) 1809. — Sal-Methode (Jaross) 1809.
- Käse.** Best. des Caseins im Käse (Trilhat u. Sauton) 589. — Best. des Fettes im Käse (Scala) 671. — Nachweis von Margarine in Schafkäse (Scala) 671.
- Blut. Rk. auf Blut** (Weehuizen) 1078. — Guajakblutprobe (Schuman) 672.
- Fleisch u. Fleischextrakte.** Nachweis von Pferdefleisch (Rusche) 673. — Best. v. Kreatinin und Kreatin in Fleisch etc. (Grindley u. Woods) 911. — Mikroph. Unters. v. Fleischpulver (Peltriset) 1226.
- Enzyme.** Prüfung auf Pepsin durch die Biuretrk. (Cowie u. Dickson) 1226. — Vanillin-Salzsäure-Reagens zur Charakterisierung löslicher Fermente (Pozzi-Escot) 1641.
- Glucoside.** Folia Urae Ursi und mkr. Nachweis von Arbutin (Tunmann) 196. — Rkk. des Abrastols (Salomone) 306.
- Marmelade u. Fruchtsäfte.** Best. v. organ. SS. in den Pflanzen (Jörgensen) 1224. — Unters. u. Beurteil. des Himbeersaftes u. sirupes (Buttenberg) 1513.
- Mehl u. Teigwaren.** Nachw. v. Reisprenu in Kleie (Kinkels) 1462. — Mkr. Unters. von Mehl; Nachw. von Reis in Getreidemehl (Collin) 184. — Anwend. v. polarisiertem Licht zum mkr. Nachw. zusammengesetzter Stärkekörper v. Mais u. Reis in Weizenmehl (Gastine) 764. — Unters. der Teigwaren auf Farbzusatz (Fresenius) 844. — Mkr. Brotunters. (Collin) 1462. — Verfälschung v. Mehlen mit Steinnuß (Bertarelli) 1641.
- Schokolade, Kakao.** Best. der Rohfaser: Versa. mit Cellulose und Kakao (Matthes u. Rohdich) 875. — Wert der Rohfaserbest. zur Beurteilung d. Kakaos (Matthes) 670. — Best. der Rohfaser in Cellulose u. Kakao (Ludwig) 670. — Nachw. u. Best. v. Saccharin in Kakao-pulver (Van den Driessen Mareeuw) 1155. — Kakao u. Schokolade (Dekker) 1809.
- Gerste.** Best. des Stärkegehaltes von Gerste durch Polarisation (Lintner) 1078. — Wasserbest. in Gerste u. Malz mit verschiedenen Trockenschränken (Neumann) 1357. — Beziehung zwischen Polarisationsstärkewert und Eiweiß- u. Extraktgehalt d. Gerste (Wenglein) 1357.
- Branntwein.** Best. von Estern, Aldehyden u. Furfurol in Whisky (Tolman u. Trescot) 192; (Schidrowitz) 1708. — Unters. von Trinkbranntweinen auf Denaturierungsmittel (v. Buchka) 911. — Analyse v. Alkoholen u. Branntweinen (Rocques) 1289. — Analyse v. Handels-spirituosen (Mann u. Stacy) 1642. — Best. höherer Alkohole in Spirituosen; Ester-Jod-Methode (Bedford u. Jenks) 1708.
- Wein.** Best. von A. in essigatichigen Weinen (Roettgen) 187. — Prüfung d. Weine bezüglich des Alters (Malvezin) 513. — Best. v. A. im Wein (Fischer) 767. — Fällung der Farbstoffe von Rotweinen; Nachw. von fremden Farbstoffen (Jean u. Frabot) 1157. — Best. von Salicylsäure im Wein mittels CS₂ (Dubois) 1708. — Nachw. v. Farbstoffen in Rotweinen mit Formaldehyd (Astruc) 1708.
- Essig.** Best. von Mineralsäuren in Wein-essig (Schidrowitz) 767. — Nachw. von empyreumat. Substanzen in Essig (Malcarne) 994. — Walkererdeprobe für Caramel in Weinessig (Dubois) 996. — Mineralsäuren in Essig (Ratcliff) 1226.
- Bier.** Extraktrest- u. Alkoholbest. im Bier (Stadlinger) 307. — Trennung der Mykoderma von den Essigbakterien im Bier durch Anhäufung (Bergsten) 590. — Nachw. von Sarcinen (Betiges) 1358. — Vergleich der nach Balling berechneten Stammwürze mit der pyknometrisch bestimmten (Schönfeld u. Dehnicke) 1462.
- Braumaterialien.** Verwendung d. Eintauchrefraktometers zur Unters. v. Betriebswürzen (Mohr) 72. — Gerstenproteide; ihre Bedeutung für Bewertung u. Beziehung zur Glasigkeit d. Gerste (Prior) 307. — Bonitierung der Braugerste (Prior) 768. — N-Best. in Malz-extrakt (Alcock) 1227. — Einfluß des Dextringehaltes der Würze auf das spez. Gewicht (Windisch) 1462. — Extraktbest. in Malz (Hanow) 1514.

- Drogen. Wertbest. von Rhabarber** (Tschirch u. Edner) 1811.
- Harn. Methylenblaurk.** (Dmitrenko) 58.
- **Nitoprussidrk. des Harnes** (Arnold) 137. 1468. — **Phenolphthalein im Harn** (Grübler) 187. — **Verhalten v. As-Verbb. gegen Reagenzien; Nachw. u. Best. in Harn** (Carlson) 191. — **Acidimetrie des Harnes; Bewertung der Harnacidität nach d. Menge d. primären Phosphats** (Völker) 194. — **Indicannachweis im Harn** (Lavalle) 194. — **Trimethylamin als Stoffwechselprod., Best in Harn u. Kot** (De Filippi) 195. — **Lävulosurie u. Nachw. von Lävulose im Harn** (Jolles) 308. — **Nachw. von Pentosen im Harn** (Jolles) 377. — **Alménsche Wismutprobe u. Worm-Müllersche Kupferprobe bei der Untersuchung von Harn auf Zucker** (Hammarsten) 37. 1079; (Pflüger) 590. 1079. — **Nachw. d. Harnindicans mit Alkalipersulfat** (Rossi) 1079. — **Nachw. v. Galaktose u. Milchzucker im Harn** (Bauer) 1157. — **Nachw. von Aceton im Harn** (Bohrisch) 1463. — **Vanillin-HCl-Rk.** (Rosenthaler) 1463. — **Harnstoffbest. im normalen u. zuckerhaltigen Harn** (Schöndorff) 1464. — **Best. der reduzierend. Stoffe im Harn** (Lavesson) 1642. — **Harnanalyse** (Gawalowski) 1642.
- Faeces. Gelöstes Eiweiß in Faeces Er-wachsener** (Schloessmann) 188. — **Bedeutung d. Faecesunters.** (Schumm) 878. — **Nachw. von Blut in Faeces** (Schumm) 768.
- Faserstoffe. Unterscheidung u. Zählung der Fäden verschiedener Fasern in Geweben** (Lecomte) 810. — **Chargenbest. auf schwarzgefärbter Seide** (Steiger) 1602. — **Analyse der beschwerten Seiden** (Gianoli) 1602.
- Sprengstoffe, Zündwaren. Unters. von Zündwaren auf Gehalt an weißem oder gelbem P** 1290.
- Unters. von Misch- u. Abfallsäuren** (Mihř) 1708.
- Tabak. Best. von CO im Tabakrauch** (Tóth) 876. — **Best. der nichtflüchtigen organ. SS. im Tabak** (Tóth) 1465.
- Leim. Beurteilung von Leim u. Gelatine** (Haller) 514. — **Anwendung von Nesslers Reagens zur Charakterisierung von Gelatine** (Vamvakas) 1158.
- Verschiedenes. Best. der D. von Leder** (Earp) 381. — **Unters. von Eisengallustinten** (Hinrichsen und Kedesdy) 426; (Rothe u. Hinrichsen) 849. — **Eugatol** (Kreis) 590. — **Bestimmung von Harz in Papier** (Breadle) 1158. — **Hefenanalyse** (Stockhausen) 1514. — **Lithoponeanalyse** (Repiton) 1514; (Coppalle) 1157. — **Qualitative Analyse von photograph. Entwicklern** (Macadie) 1644.
- Über Nahrungsmittelanalyse siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie XXXVII u. XXXVIII.**
- Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.**
- Nachweis von Typhusbazillen in W. durch Eisenfällung** (Hilgermann) 514.
- Toxikologischer Nachweis von HCN** (Calvi u. Malacarne) 676.
- Anreicherungsverfahren für den Nachweis von Typhusbazillen im Trinkwasser bei der Fällung mit Eisenoxydchlorid** (Ditt-horn u. Gildemeister) 425. — **Milchsäureprobe** (Thomas) 849.
- Prüfung u. Wertbest. von koffeinhaltigen Arzneimitteln** (Kats) 1465.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Probleme der angewandten Chemie (Lunge) 1760.

Apparate.

App. zur Gewinnung von Pottaschelsg. aus roher Wolle (Bernhardt) 79*. — **Vorrichtung zur Aufbewahrung u. Be-**

nutzung leicht zersetzl. Fl. in Form einer Liegeflasche (zum Tobel) 140*. — **Verf. u. Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden** (Bamberger, Böck u. Wanz) 141*. — **Säulendestillierapp. für W.** (Christ & Co.) 426. — **Vorrichtung**

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Anorganischen und der Organischen Chemie.

zur elektr. Gewinnung von N-O-Verbb. (Atmospheric-Products Co.) 432*. — Verf. u. Vorrichtung zur Verhütung der Entsch. explosiver Gasgemische aus Fil. (Claus u. Lewiss) 440*. — Essigbildner (Kammersapp.) (Lenze) 515. 912. 1158; (Heller) 677. — Automat. Heber (Mialing) 591. — Rührer für Fil. u. geschmolzene Metalle etc. (Leiser) 770. — Darst. von Ruß aus Teer etc. (Wegelin) 857*. — App. zur Darst. von Schwefelsäure (de Stucklé) 857*. — Vorrichtung zur Wiederherstell. v. zerlegter Butter (Dubuisson) 918*. — Turmfüllungen (Heins) 998; (Feigensohn) 998. — Vorrichtung zur SO₂-Darst. mit Kiesabbränden als Kontaktsubstanz (Hilbert u. Bayr. Akt.-Ges. für chem. u. landwirtschaftl.-chemische Fabrikate) 1082*. — Vorrichtung zum Reinigen heißer Gase, namentlich SO₂ (Shields) 1161*. — Theorie künstlicher biolog. Filter (Dziarszowski) 1290. — Einrichtung zum Aufschließen v. Erzen, besonders Schwefelerzen (Kingsley) 1393*. — App. zur Erzielung klarer Extrakte (Besemfelder u. Schuler) 1517*. — Verdampfung von Fil. (Maschinenfabrik v. H. Meyer) 1517*. — Verf. u. Anlage zum Denitrieren (Evers) 1557*. — Krystallisiervorrichtung (Schicht) 1604*.

Elektrochemie.

Entwässerung von Stoffen (Farbwerke) 1476*. — Trennung und Entwässerung durch Elektroosmose (Farbwerke) 1517*. — Behandlung von Gasen mit dem elektr. Lichtbogen (Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft) 1519*. — Offen zur Behandlung von Gasen mit einer durch einen Magneten ausgebreiteten elektr. Flamme (Aktieselskab det Norske Kvælstofkompagni) 915*. — Durchführung endothermischer Rkk. in Gasen unter Anwendung des Lichtbogens (Birke-land) 915*. — Darst. v. Elektroden (Gebr. Siemens & Co.) 1001*. — Elektroden aus Fe, bezw. Fe-O-Verbb. für Sammler (Edison) 1471*. — Vorrichtung zum Behandeln von Gasen mit elektr. Entlad. (Société anonyme d'électricité et d'automobiles Mors) 1518*. — Vorrichtung zur elektrolyt. Erzeugung von Gasen (Schaar) 1519*. — Elektrol. App. zur Erzeugung von Bleichlauge (Kother) 1520*.

Technologie des Wassers.

Eisenfreies W. in der Textilindustrie (Welwart) 1259.

Reinigung von W. mit Fe(OH)₃; Herst. einer Lsg. von kolloidalem Eisenhydroxyd ohne Dialyse (Schweikert) 427. 998. — Verhinderung des Ansatzes von festem Kesselstein (Deterling) 440*. — Vorrichtung zur chem., mechan. u. biolog. Reinigung von W. (Dünkelberg) 440*. — Reinigung von Trinkwasser (Noll) 1228. — Mn in Wasserleitungs-Grundwasser; Abscheidung von MnSO₄ (Lührig u. Blasky) 1466. — Ferrochlorverf. zur Sterilisierung u. Filtrierung von Trinkwasser (Thumm und Schiele) 1556. — Reinigung des Trinkwassers von Mn durch Aluminatsilicate (Gans) 1645. — Reinigung von W. durch Filtration, Lüftung u. Durchlichtung (Köhler) 1709. — Wasserenteisung (Schlegel u. Merkel) 1709. — Grundwasser-verschlechterung (Lührig) 1710. — Weich-u. Brauwasser (Seyffert) 1710. — Gegen-seit. Enteisung u. Entbräunung von Fe-haltigen und durch Huminstoffe braun gefärbten Grundwässern (Wernicke u. Weldert) 1760. — siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittel-chemie S. XXXVII.

Technologie der Abwässer.

Reinigung der Abwässer (Schreib) 73. — Betrieb von Rieselfeldern (Beckurts u. Blasius) 427. — Desinfektion von Abwässern (Schwarz) 591. — Abwasserfrage u. Abwasserreinigung (Nolte) 851. — Reinigung von Abwässern, bes. von Zuckerfabriken (Girke) 919*. — Reinigung von Abwässern (Rothe & Co.) 920*; (Muntz u. Lainé) 1158. — Flußverunrein. (Löffler u. Kerp) 1159. — Bremische Abwässer u. ihre Beseitigung (Tjaden u. Graepel) 1159. — Wrkg. des Kalkes bei der Abwässerreinigung mit u. ohne Vergärung (Herzfeld) 1229. — Einfluß der Niederschläge u. Abwässer auf das Rheinwasser (Steuernagel u. Grosse-Bohle) 1556. — Torfbreiklärun. u. Kohlebreiklärun. in Tegel (Schury u. Bujard) 1646. — Volumenbest. d. ungelösten Abwasserbestandteile (Dost) 1761. — Abwasser (Vogel) 1761. — Nitrifizierung von Kanalwasser (Reid) 1813. — Kanalwasserückstände in Kontaktbetten (Dibdin) 1813. — Reinigung der Abwässer durch Torffilter (Pottevin) 1814. — Bakteriolog. Reinigung von Gasabfallwässern (Frankland u. Silvester) 1814. — Schlammverwertung durch Vergasung (Reichle u. Dost) 1846.

Allgemeine technische Verfahren.

Regelung des Minderdruckes in Destilliergefäßen (Diamand) 481*. — Abkühlen von Gasen (Hörenz) 481*. — Konzentration von Fl. (Prache und Bouillon) 914*.

Komprimierte Gase, Bomben etc.

Vorrichtung zur Verflüssigung u. Trennung von Gasgemischen (L'Air Liquide, soc. anon. pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude) 1470*. — Luftverflüssigung und O-Gewinnung (Mewes) 1470*.

Metalloide.

Anorg.-chem. Industrie (Rauter) 1711.
Industrie der Mineralsäuren u. des Chlorkalkes (Reusch) 1160.
Elektrolyt. O (Fraenkel) 881. — Vorrichtung zur Darst. von O (Gesellschaft für Lindes Eismaschinen) 1470*.
Elektrolyt. Reduktion von S-, As- u. Sb-haltigen Erzen (Dekker) 816*.
Darst. von SO₂ nach dem Kontaktverf. (Gesellschaft der Tentelewschen chem. Fabr.) 481*. — Graphische Darst. des Bleikammerbetriebes (Coleman) 770. — Verlorene Wärme in der Schwefelsäurefabrikation u. deren Nutzbarmachung (Zanner) 998. — Reinigung von SO₂ für den Bleikammerprozeß (Shields) 1162*. — Gloverturnprozeß (Neumann) 1291. — Vorgänge im Gloverturn u. in den Bleikammern (Lunge) 1291.
Gleichgewicht im Deaconprozeß (Lewis) 73. — Fabrikation von HCl u. Sulfat nach Oehler (Meyer) 428. — Gleichzeitige Herst. von Cl u. citratlöslichem Phosphat (Clemm) 487*. — Reinigung von Arsenchlorverbb. enthaltenden Gasen, besonders von HCl-Gasen aus dem Sulfatofen (Verein chem. Fabriken in Mannheim) 1081*.
Bromindustrie der Verein. Staaten (Pietrusky) 999. — Elektrolyt. Gewinnung von Br u. J aus Abwässern (Rink) 1559*.
Gewinnung von NH₄NO₃ (Feld) 492*. — Konzentrieren von HNO₃ durch Elektrolyse (Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft) 1083*. — Industr. Verwendung v. atmosphär. N (Frankland) 1291. — Darst. von NO₂ u. HNO₃ aus N u. O (Westdeutsche Thomasphosphat-Werke) 1538*. — Elektrochem. Fixierung von N (Guye) 1647. — Elektrothermische Verbrennung von N (Howles) 1647.
Herst. von NH₃ mittels dunkler elektr.

Entladung (Westdeutsche Thomasphosphat-Werke) 483*. — Gewinnung von NH₃ aus dem N der Luft durch Überleiten von Luft u. Wasserdampf über erhitzten Torf (Irland u. Sugden) 1162*. — Darst. von NH₃ aus N u. H (Kaiser) 1560*.

Rkk. im elektr. Ofen unter hohem Druck (Hutton u. Petarel) 1814.

Borsäuregewinnung in Toskana (Frank) 851.
Darst. von Cyanbromid (Ewan) 591. — Darst. von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, N u. C (Schmidt) 1168*. — Darst. von Cyanverbb. aus Schlempe (Chem. Fabrik Schlempe) 1559*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Darst. von wasserfreien Ätzalkalien (Bardische) 1604*.
Gewinnung von Kochsalz in der Türkei (Mayer) 74. — Kaustizierung von Na₂CO₃ u. K₂CO₃ mit Kalk (Le Blanc u. Novotný) 74. — Ammoniak soda-Industrie (Schreib) 881; System Pollaczek (Jurisch) 428. 515. 999. 1080. 1762. — Ammoniak sodaprozeß (Ost) 1859. — Darst. von fein krystallis. Soda (Ostermaier) 1605*. — Scheelescher Ätmatronprozeß (Berl u. Austerweil) 1815.
B. von Estrichgips im Kolonnenapp. einer Ammoniak sodafabrik (Rohland) 189; (D'Ans) 1160. — Holzvergilb. (Schramm) 1647. — Vergrauen der Hölzer (Schramm) 1647. — Farbenangaben bei Hölzern (Schramm) 1648. — Darst. eines Bindemittels aus CaSO₄ u. MgSO₄ (Weiss) 919*.
Darst. von hochproz. Magnesiumsuperoxyd mittels NH₄-Salzen (Krause) 1082*.
Darst. von Al-N-Verbb. (Serpek) 1520*. — Darst. von Tonerde u. Alkalithiosulfat durch Glühen von Bauxit etc. mit Alkalisulfat u. Kohle (Clemm) 1605*. — Herst. von Tonerdehydrat u. Alkalialuminaten (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 1606*. — Abscheidung der Tonerde aus Tonerde u. SiO₂ enthaltenen Materialien (Packard) 1606*.

Glas- und Tonwaren.

Verf. zur Vereinigung von Glasstücken, besonders Glasplatten, in galvanisch erzeugten Metallumrahmungen (Moldenhauer) 142*. — Anlaufen des Glases (Bauer) 1860. — B. des Kupferavanturin-glases (Auger) 1860.
Verf. zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz (Bredel) 142*. — Erschmelzen v. Quarzglas aus Bergkry stall etc. (Heraeus) 1478*.

Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades tonerdehaltiger Silicate (Kochs) 428. — Tonunters. (v. Kalcinsky) 770. — Fundamenteigenschaften der Tone (Hermann) 1160. — Archäolog.-keram. Unters. (Le Chatelier) 1860.

Phosphate, Dünger.

Darst. von Kalkstickstoff (Carlson) 429. — Verh. von Stickstoffkalk bei der Lagerung (v. Feilitzen) 1466.

Zemente, Kitten, Baumaterialien.

Zementindustrie (Blount) 75. — Wrkg. von SS., Laugen u. Gärungsfl. auf Portlandzement (Rohland) 810. — Herst. von chlorfreiem Magnesiazement (Jeroch u. Deutsche Ferriit-Zementgesellschaft) 439*. — Veränderungen am Beton (Gary) 851. — Kalkmagnesiumorthosilicate (Hermann) 912. — Verss. mit Beton (Hanisch) 1080. — Kolloidstoffe bei der Erhärtung des Zements (Rohland) 1229. Baumörtel (Gary) 1466.

Metallurgie.

Metallurgie (Outerbridge) 429. — Metallurgie u. Hüttenkunde (Neumann) 1768.

Aufbereitung.

Oxydierende Röstung von Pyrit u. Blende (Truchot) 1291. — Sulfatisierende Röst. der sulfidischen Erze (Vondráček) 1292. — Zusammenballen von Schwefelkieslein mit einem Metallsulfat als Bindemittel (Wedge) 1712*.

Eisen.

Darst. von schwarzem Eisenoxyduloxyd (Fireman) 1764*. Cu im Eisen (Wedding u. Müller) 592; (Lipin) 851. — Elektrometallurgie des Eisens (Neuburger) 999. — Erzeugung von Eisenschwamm aus Erzen etc. durch regenerierte h. Gichtgase (Timm) 1471*. Zerkleinern von Thomasschlacke durch Wasserdampf (Kalinowsky) 1164*. Herst. von Roheisen im elektrischen Ofen (Cirkel) 592. — Bedeutung des N im Eisen (Braune) 598. — Martinprozeß (Naake) 1280. Wrkg. von CCl_4 auf Gußeisen (Bolis) 75. — Metallographische Unters. für das Gießereiwesen (Heyn) 811. — Extraktion mit CCl_4 (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron) 1711. Nickelseisen (Wedding) 999. Einfl. des Cu auf die Eigenschaften des

Stahls (Dillner) 592. — Einfl. der Säurebeize auf Stahlstäbe (Baker u. Lang) 770. — Spezialstähle (Soliman) 1292. — Kleingefüge des Stahls (v. Jüptner) 1556. — Erzeugung von Stahl im Hochofen aus Erz (Osten) 1711*. — Erzeug. von Stahl aus rohem oder teilweise gereinigtem Eisen (Gin) 1712*.

Unedle Metalle.

Darst. von Metallen, Metalloiden oder Legierungen aus Gemengen von Al mit O-haltigen Verbb. (Kühne) 1474*. Darst. von Zinkhydroxyd (Meyer) 76*. — Dest. der gerösteten Zinkblende; Brennen des Galmeis (Doeltz u. Graumann) 1362. — Flüchtigkeit der Zinkblende (Doeltz u. Graumann) 1466. — Zerlegung u. B. von ZnSO_4 beim Rösten der Zinkblende (Doeltz u. Graumann) 1467. Wasserfreies Chlorzinn (Heermann) 999. Reinigung der Lsgg. von Pb- oder Ag-Erzen in Chloridschmelzen (Akkumulatorenfabrik) 815*. — Elektr. Bleischmelzverf. (Betts u. Valentine) 593. — Entschweflung von Bleiglanz (Chaine) 852. — B. von Flugstaub u. Ofenbruch im Bleihüttenbetrieb (Doeltz u. Graumann) 1362. — Gemeinschaftliches Äschern von Pb u. Sn (Dechert) 1606*. Gewinnung von Cu u. Ni aus Abfällen nickelpattierter Bleche (Richter) 594. — Kupfersilicide des Handels (Vigouroux) 771. Vergrößerung der Ausbeute u. Beschleunigung der Rk. bei der aluminogenetischen Darst. von Cr u. Mn (Goldschmidt) 815*. — Elektrometallurgische Darst. C-freier Metalle u. Legierungen durch Einw. von Siliciden auf Oxyd oder basisches Silicat (Gin) 816*. — Darst. von Chromsäure (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron) 433*. — Änderung der elastischen Konstanten ferromagnetischer Stoffe bei der Magnetisierung (Honda u. Terada) 515. — Angreifbarkeit von Metallen durch feuchte Luft bei Ggw. von CO_2 u. SO_2 (Rothe u. Hinrichsen) 852. — Behandlung von Ni-Erzen etc. mit CO (The Mond nickel company) 917*. — Elektrolyt. Darst. von Chromsäurelsgg. (Le Blanc) 1605*. Herst. von Legierungen (Dannert) 815*. — Auflösen von Zn aus Messing in Quellwasser (Aberson) 771.

Edle Metalle.

Auslaugen von Au mit KCN (Rasche) 814*.

Verarbeitung der Metalle.

Erzielung von schwer rostendem Eisenblech beim Entzinnen von Weißblechabfällen durch trockenes Chlorieren u. Waschen (Goldschmidt) 315*. — Entzinnen von Weißblechabfällen mit Cl (Goldschmidt) 815*. — Herst. galvanischer Metallüberzüge auf Eisen nach vorheriger elektrolyt. Dekapierung mit HCl-HNO₃ etc. (Schiele) 884*. — Feuerverguldung u. Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen (Struve) 1281. — Emaillieren von Eisenwaren unter Benutzung von Erdalkaliphosphaten (Wagner) 1474*. — Metallbearbeitung (Stockmeier) 1815.

Zuckerfabrikation.

Verarbeitung der Melassen für d. Gärung (Garbarini) 516. — Analyse v. Dextrose u. Lävulose (Fribourg) 516. — Redos. Laboratoriumsverss.; Nachprodd. (Dutilloy) 516. Beschaffenheit v. Rohzuckern (Dusék) 75. — Saccharose u. Raffinose in d. Abfalllaugen v. der Entzuckerung d. Melasse (Andrlík) 75. — Saturation (Bäck) 75. — Verf. u. Vorrichtung zum Entwässern von Rübenschnitteln (Mauritz) 440*. — Reinheit d. letzten Diffusionsäfte (Pellet) 677. — In der Melasse enthaltene Sulfite u. Sulfate (Pellet) 677. — Reduz. Zucker der Rohzuckermelasse u. ihr Einfl. auf Qualität u. Quantität d. Melasse (Pellet) 677. — Einfl. des Faserstoffgehaltes von Zuckerrohr auf die Kontrollziffern der Mühlenarbeit (Prinsen Geerligs) 771. — Rohzuckerfabrikation (v. Lippmann) 771. — Reinigung der Zuckersäfte von Kali und Natron mittels Aluminatsilicate (Gans) 858. — Ununterbrochene Diffusion (Andrlík, Staněk u. Urban) 999. — Zus. von braunen Zuckern (Pellet) 1292. — Hydrosulfite in der Zuckerfabrikation u. Brennerie (Descamps) 1292. — Gewinnung reiner konz. Rübenrohrsäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände (Steffen) 1476*. — Zuckerverluste durch Zers. infolge Hitze (Robart) 1602. — Reinheit u. organ. Verhältnis bei Zuckerfabrikationsprodd. mit demselben Salzquotienten (Pellet) 1602.

Kohlehydrate.

Herst. löslich. Stärke (Wotherspoon) 1295*. — Formalinstärke (Welwart) 1467. Celluloseester d. Fettsäuren (Beltzer) 863. — Zellstofffabrikation (Klein) 881. —

Beseitigung der üblen Gerüche bei der Zellstofffabrikation etc. (Levin) 488*. — Zellstoff (Vieweg) 677. — Herst. von Säurederiv. der Cellulose (Knoll & Co.) 778*. — Darst. von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselagg. (Société anonyme des plaques etc. Lumière) 859*. — Cellulosefabrikation (Klein) 1557. — Herst. von nitrierten Geweben für Filtrierzwecke (Claessen) 1161. — Säurebeständige, nitrierte Filtertücher (Farbenfabriken vorm. F. Bayer) 1467*. — Wiedergewinnung von Gas u. Wärme bei der Sulfitecellulosefabrikation (Mortrud) 1475*. — Pergamyn (Hofmann) 1763.

Produkte der Gärung.

Anwendung der Gesetze der Immunität (Lévy) 677. Darst. v. Kunsthefe für Spirituserzeugung (Fritsche) 913*. — Preßhefe aus Rüben- u. Kartoffelrückständen (Kruis u. Ringhoffer) 1515*. Quelle für A. (Mann) 311. — Spiritus etc. Industrie (Rüdiger) 311. — Alkohole zum Denaturieren (Duchemin) 1080. — Zubereitung von Batatenbranntwein (Saito) 1362. — Maischverf. (Caspar u. Fitzgerald) 1515*. — Spiritus aus Kaffeebohnenfleisch (Pique) 1602. — Spiritus- u. Preßhefenfabrikation (Heinzelmann) 1768. Einfl. verschiedener Brauwässer auf den Maischprozeß (Pankrath) 312. — Minderextrakt dunkler Malze (Windisch) 1467. — Sarcinafrage (Schönfeld, Dehnicke u. Eberlein) 1468. — Alkoholfreies Bier (Deutsche Malzfabrik) 1515*. — Herst. eines alkoholfreien Getränkes aus vergorenen Fll. mittels Vakuums (Linsel u. Bischoff) 1515*. Gersten der Ernte 1906 (Lauk) 812. — Malze mit abnorm langer Versüßungszeit (Lintner) 812. Essigbereitung unter Verwendung von Metallsalzen (Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland) 918*.

Fette und Wachs.

Benzin zum Entfetten (Trotman) 772. Fermentative Fettspaltung (Fokis) 812. — Chrysalidenöl (Lewkowitsch) 480. — Unters. von Wollfett (Herbig) 517. — Leinöltrockenprozeß (Genthe) 594. — Zerlegung des Wollfettes in einen W. leicht u. einen schwer absorbierenden Teil (Aktienges. Norddeutsche Wollkämmerie u. Kammergarnspinnerei) 858*. — Wiedergewinnung von Lösungsmitteln

bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe (Kirchner) 858*. — Extrahieren v. Fett u. Wachs aus feuchten Rohstoffen (Naßextraktion G. m. b. H.) 859*. — Cottonöl in Wollschmalzen (Welwart) 1467. — Fette u. fette Öle (Bornemann) 1815. Buttersatzpräparate (Mann) 1474*. Mischungen v. Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen (Graefe) 490. — Bedeut. des F. von Paraffin u. dessen Mischungen mit hochschm. Stoffen (Spiegel) 430.

Nahrungs- und Futtermittel.

Darst. eines als Nahrungsmittel dienenden Kleberprod. (Dumitriu) 884*. — Artopan (v. Csadek) 1468. — Eisenpräparate (Traube u. Wolfenstein) 1472*. — Hämoglinpräparate (Sicco, med.-chem. Instit. Sauer) 1478*. — Phosphoreisenpräparate (Ferro-Phosphat-Gesellschaft Schramm) 1478*. — Nahrungsmittel aus Mehl und Milch (Entholt) 1475*.

Färberei.

Ursachen der Färbung animalischer Fasern (Suida) 677. — Vorgänge beim Färben von animalischen Fasern (Gelmo und Suida) 853.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Imprägnierung von Baumwollstoffen mit Methylenditanin (Merck) 916*.

Färben, Appretieren, Drucken.

Theorie des Färbens (Binz u. Schröter) 318. — Bildung von Azofarbstoffen auf der Faser (Pomeranz) 818. — Erzeugung echter Färbungen mit Indanthrenfarbstoffen (Badische) 430*. — Chem. Funktionen der Gewebe (Vignon) 517. — Blanddruckrotartikel (Ribbert) 1000. — Einw. von Chloraten auf Indigo auf der Faser (Radkiewicz) 1000. — Reduzierendes Ätzen von Thioindigorot und Indigoblau (Luck) 1161. — Leicht ätzbares Naphthylaminbordeaux (Cassella & Co.) 1516*. — Ätzen auf Färbungen von unl. β -Naphtholazofarbstoffen (Farbwerke) 1516*. — Chlor- u. bleichechte Indanthrenfärbungen (Erban) 1516*. — Anilinschwarzfärben (Wild) 1516*. — HNO_3 im W. der Färbereien (Ristenpart) 1603.

Farbstoffe, künstliche.

Einfl. von Salzen verschiedener Konzentration auf die Entfärbungsgeschwindig-

keit von wss. Farbstofflsgg. durch Licht (Bargellini u. Mieli) 772. — Metallempfindlichkeit von Farbstoffen u. Gegenmittel (Grossmann) 999. — Techn. Oxydationsschwarz (Böttiger u. Petsold) 1000. — Einfl. der Halogenwasserstoff- oder -sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung beim Oxydieren und Dämpfen (Erban u. Mebus) 1161. — Farbstoffe (Reverdin) 1557.

Monoazofarbstoffe. Verbrennungswärme u. Konstitutionsformel v. Azofarbstoffen (Lemoult) 75. — Azofarbstoffe (Farbenfabriken) 1867*. — Orangefarb. Monoazofarbstoff (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 1868*. — Azofarbstoffe mit Alkoxylgruppen (Badische) 1714*. — Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1715*.

Polyazofarbstoffe. Substantive Diazofarbstoffe (Farbenfabriken) 596*. — Substantive schwarze Polyazofarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 1867*.

Oxyazofarbstoffe. o-Oxyazofarbstoffe (Cassella & Co.) 597*. — o-Oxyazofarbstoffe aus 1,5-Aminonaphthol (Farbenfabriken) 1868*. — o-Oxymonoazofarbstoffe (Farbwerke) 1713*. (Anilinfarben- u. Extraktfabr. vorm. Geigy) 1713*. — Beizenfärbende o-Oxymonoazofarbstoffe (Gesellsch. f. chem. Industrie) 1714*.

Schwefelfarbstoffe. Schwefelfarbstoffe (Wichelhaus) 679. — Blaue bis blaugrüne Schwefelfarbstoffe (Badische) 778*. — Rötliche bis violetterötliche Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 779*. — Violette bis violettblaue Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 779*. — Blauer Schwefelfarbstoff (Farbwerke) 1869*. — Rotviolette u. violette Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 1870*. — Gelbe Sulfinfarbstoffe (Cassella & Co.) 1871*. — Rote, schwefelhaltige Farbstoffe (Schwalbe) 1468. — Rote bis violette Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 1715*. 1716*. — Schwefelfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1768*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Darst. von Bleiweiß, Lithopone u. Zinksulfid (Frölich) 857*. — Farblacke (Zacharias) 1000. — Rote Farblacke (Badische) 1008*. (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1008*. — Ultramarin (Pellet u. Fribourg) 1292. — Darst. von Schwefelzinkfarben (Giband u. Bang) 1763*. — Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben (Malsac) 1768*. — Herst. von Mal- u. Anstrichfarben (Potter) 1764*. — Darst. von Hartmattlacken (Wachendorf) 1871*. — Borultramarin (Hoffmann) 1816.

Firnisse und Sikkative. Firnisse aus Mohn-, Sonnenblumen- u. Hanföl (Petrow) 314. — Firnisse (Guedras) 1557.

Leim. Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation (Siegfried) 76*. — Darst. von Leim oder Gelatine (Schneider) 558*. — Leimindustrie u. Leimchemie (Kissling) 1816.

Photographie.

Herst. von Druckformen u. Bildern in durch zersetztes Chromat härthbaren Schichten (Neue photograph. Gesellsch.) 488*. — **Herst. von Dreifarbenphotographien** (Farbwerke) 438*. — **Photographische Unterss.** (Lumière u. Seyewetz) 912. — **Entw. des photographischen Bildes unter gleichzeitiger Härtung der Gelatineschicht** (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1475*. — **Zusatzmittel für alkal. Entwickler zum Entwickeln bei Tageslicht** (Szilárd u. Pásztor) 1475*. — siehe auch: Photochemie S. IV.

Harze und ätherische Öle.

Gewinnung von in verd. Alkalilaugen ll. Prodd. aus Harzölen (Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger) 77*. — **Gewinnung haltbarer, versandfähiger Milchsäfte von Gummiarten** (Morisse) 143*. — **Herst. u. techn. Verwendung der Formaldehydharze** (Mayer) 314. — **Amerikanische Copale** (Coffignier) 517. — **Campherfabrikation** (Hempel) 853; (Hesse) 853. — **Verflüchtung von Naturschellack** (Weilwart) 912. — **Zus. von Kautschuk** (Schidrowitz u. Kaye) 1368. — **Feste Kondensationsprodd. aus Copaivabalsam** (Lingner) 1560*. — **Darst. von Riechstoffen aus Pseudojonon** (Haarmann & Reimer) 1608*.

Faserstoffe.

Verteilung der SS. zwischen Textilfasern u. W. (Vignon u. Mollard) 772. — **Wasserdichtmachen und Färben von Pflanzenfaserstoffen** (Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger) 913*. — **Faser u. Spinnstoffe** (Massot) 1557.] **Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Baumwolle** (Erban) 882. — **Hygroskopische Wrkg. von Baumwolle** (Masson u. Richards) 594. — **Leinwand- und Baumwollgewebe** (Lehmann) 1161. — **Mercerisieren von loser Baumwolle** (Kleinewefers Söhne) 1516*. **Gechlorte Wolle** (Grandmougin) 189. — **Bindung des S in der Wolle** (Grandmougin) 1604.

Flecke im Papier (Dalén) 912. — **Einw. schwacher Alkalilsgg. auf $MgCl_2$ -haltige Pergamentpapiere** (Bartsch) 1468.

Künstliche Massen.

Glasersatz (Teillard Rancilhac de Chazelles) 916*. — **Künstl. Leder** (Granjon u. Berchet) 1478*. — **Plastische Masse aus entfetteten u. entkalkten Knochen u. Osseinfasern** (Hunter) 1474*.

Celluloid.

Celluloidähnliche Massen (Badische) 142*. 1473*. 1474*. (Claessen) 148*. (Zühl & Eise mann) 149*. — **Plastischmachen von Celluloid** (Cave-Browne-Cave) 917*.

Künstliche Seide.

Färbung von Seide u. künstlichen Fasern (Beltzer) 1603. **Erzeugung von künstlichen Fasern** (Thiele u. Linkmeyer) 1472*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Herst. von Torfbriketts (Luedicke) 914*. 1517*.

Reinigen von Mineralölen, Braunkohlenteer etc. mit H_2SO_4 (Schwarz) 77*. — **Abscheidung der harz- u. asphaltartigen Körper aus Mineralölen etc.** (Diamand) 77*. — **Festmachen von Petroleum etc.** (Stiepel) 78*. — **Polymerisation in den Prodd. der Kontakttrkk. von Sabatier u. Senderens** (Charitschkow) 294. — **Künstl. Naphtha** (Charitschkow) 294. — **Herst. eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen** (Breda) 382*. — **Käufi. Benzine** (Rakusin) 680. — **Benzinfabrikation** (Ernö) 1468. — **Geruchsverbesserung der Destillate von Rohpetroleum** (Dehnst) 1472*. — **Regenerierung von Abfallschwefelsäure** (Fleischer) 1558*. — **Mineralöle etc.** (Klaudy) 1768.

Heizwert von Petroleumkoks u. Methode von Berthier (Langbein) 517. — **Wiederverteilung des N bei der Kohlendest.** (McLeod) 1469.

Braunkohlenteerindustrie (Graefe) 1603.

Herst. eines hochwertigen versandfähigen Leuchtgases aus Destillationsgasen durch Kompression unter Wasserkühl. (Blau) 78*. — **Waschen u. Reinigen von Gasen u. Dämpfen, bes. Destillations- u. Verbrennungsgasen, die CO_2 , HCN , H_2S etc. als Gemenge oder einzeln neben NH_3 enthalten** (Feld) 78*. — **B. von NH_3**

bei der trockenen Dest. der Steinkohle (Mayer u. Altmayer) 858. — Gewinnung von Cyan aus Gasen (Feld) 859*. — Gastechnik (Schreiber) 1000. — Erzeug. von Leuchtgas (Duttenhofer) 1472*. Reinigung von Acetylen (Jaubert) 1472*. Wassergas (Kaiser) 1293. Einrichtung zur Verhütung der B. von Acetylenkupfer an Acetylenentwicklern (Melentjeff) 78*. — Beleuchtungstabellen (Lockemann) 772. — Der Auerstrumpf in der Wasserstoff-Chlorflamme (Killing) 854. — Gasglühlichtbeleuchtung (Böhm) 1000. — Wrkg. der elektr. Entlad. auf die Acetylenflamme (Lorenz) 1080. — Glühkörper für elektr. Licht (Siemens & Halske) 1471*. — Metallelektrode für Bogenlampen (Ladoff u. Mac Naughton) 1471*. — Bogenlampe mit Fe-Salze u. Sr-Verbb. enthaltenden Elektroden (Maschinenfabrik Bremer) 1471*. — Strahlung von Glühstrümpfen (Foix) 1557. — Leuchtkörper für elektr. Glühlampen (Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auer-ges.)) 1712*. — Egalisierverf. für Glühkörper aus W u. Mo (Lux) 1718*. — Glühkörper aus W oder Mo (Wolframlampen-Akt.-Ges.) 1718*. Kohlenstaub- u. Generatorgasfeuerung (Geipert) 1000. — Heizung u. Beleuchtung (Bertelsmann) 1711.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Darst. von Dinitroglycerin (Zentralstelle für wissenschaftlich-techn. Unters.)

489*. — Herst. von Sprengstoffen (Roburittfabrik Witten) 489*. — Herst. von Knallquecksilberzündsätzen (Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-ges.) 489*. — Darst. von Sprengstoffen (Hermann) 919*. — Salze der Stickstoff-wasserstoffsäure als Explosivstoffe (Darapsky) 1001. — Trinitrotoluol in der Sprengstofftechnik (Rudeloff) 1001. — Ungefrierbare Pulver u. Sprengstoffe (Vender) 1001. — Fabrikation von Streichhölzern (Dubrisay) 1081. — Darst. eines rauchlosen Pulvers von bestimmtem N-Gehalt (International smokeless powder and chemical company) 1475*. — Schwer- u. ungefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe (Claessen) 1475*. — Gefährl. Staub u. seine Explosion (Peckham) 1604.

Leder und Gerberei.

Wrkg. der Kalkächer (Stiasny) 140. — Gerbendes Vermögen d. Kondensationsprodd. des Formaldehyds mit Phenolen, Oxycarbonsäuren u. Gerbstoffen (Nierenstein) 882. — Schnellgerbverf. (Boccardo & Co.) 1472*. — Gerberei (Paessler) 1711.

Italien. Industrie der Gerberei u. Gerbstoffextrakte (Lepetit) 855.

Verschiedenes.

Darst. geformter Körper aus Siliciumcarbid (Gebr. Siemens & Co.) 1002*. — Umsetzungen u. Zerstörungen durch galvan. Ströme (John) 1298.

Patente.

Seite 76. 140. 196. 314. 382. 430. 518. 595. 680. 773. 855. 913. 1001. 1081. 1161. 1231. 1293. 1363. 1469. 1515. 1557. 1604. 1648. 1711. 1763.

Bibliographie.

Seite 79. 143. 198. 519. 598. 683. 780. 860. 920. 1003. 1232. 1296. 1371. 1476. 1608. 1654. 1716. 1764.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.	Fl. Flüssigkeit.	‰ig. promillig.
a. unsymmetrisch.	fl. flüssig.	Prod. Produkt.
absol. absolut.	Ggw. Gegenwart.	rac. racemisch.
Ä. oder Ae. Äther.	gel. gelöst.	Rk. Reaktion.
äth. ätherisch.	h. heiß.	S. Säure.
alkal. alkalisch.	Herst. Herstellung.	s. symmetrisch.
alkoh. alkoholisch.	k. kalt.	schm. schmelzend, schmilzt
App. Apparat.	K. elektr. Dissoz.-Konst.	sd. siedend, siedet.
At.-Gew. Atomgewicht.	Kp. Siedepunkt.	sl. sehr leicht löslich.
AZ. Acetylzahl.	Kp ₇₆₀ . Siedepunkt bei	swl. sehr wenig (schwer)
Best. Bestimmung.	760 mm Druck.	löslich.
B. Bildung.	KW-stoff Kohlenwasser-	SZ. Säurezahl.
Bzl. Benzol.	stoff.	unl. unlöslich.
Bzn. Benzin.	konz. konzentriert.	Unters. Untersuchung.
ca. circa.	korr. korrigiert.	u. Mk. unter d. Mikroskop.
Chlf. Chloroform.	l. löslich.	V. Vorkommen.
D. Dichte (Spec. Gewicht).	ll. leicht löslich.	v. benachbart.
D ¹⁶ . Spec. Gew. bei 16°.	Lg. Ligroin.	Verb. Verbindung.
D ²⁰ . Spec. Gew. bei 20°,	Lsg. Lösung.	verd. verdünnt.
bez. auf W. von 4°.	M. Masse.	Verf. Verfahren.
D.D. Dichten.	Mol.-Gew. Molekular-	Vf. Verfasser.
DD. Dampfdichte.	gewicht.	Vers. Versuch.
DE. Dielektrizitätskon-	Mol.-Refr. Molekular-	VZ. Verseifungszahl.
stante.	refraktion.	W. Wasser.
Darst. Darstellung.	Mon. Monographie.	w. warm.
Dest. Destillation.	mkr. mikroskopisch.	Wirkg. Wirkung.
E. Erstarrungspunkt.	n. normal; dagegen be-	wl. wenig (schwer) löslich.
Eg. Eisessig.	deutet:	was. wässrig.
Einw. Einwirkung.	N- an Stickstoff gebunden.	Zers. Zersetzung.
EMK. Elektromotorische	Nd. Niederschlag.	zers. zersetzend, zersetzt.
Kraft.	PAe. Petroleumäther.	zl. ziemlich löslich.
Entw. Entwicklung.	‰ Prozent.	zwl. ziemlich schwer löslich.
EZ. Estersahl.	‰ Promille.	Zus. Zusammensetzung.
F. Schmelzpunkt.	‰ig. prozentig.	

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lagg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlußzitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie
herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

Stellvert. Redakteur: Dr. I. Bloch

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Barlow (W.) u. Pope (W. J.), Atomtheorie, chemische und kristallographische Struktur und Wertigkeit 2.
Göfner (B.), Isomorphie der Doppelfluoride u. Doppeloxyfluoride zweiwertiger Metalle 2.
Jones (H. C.), Hydrattheorie 2.
Armstrong (H. E.), Ursprung der osmotischen Vorgänge 3.
Trautz (M.) u. Henning (H.), Beziehung zwischen innerer Reibung u. Gasabsorption 3.
Winkelblech (K.), Kolloide 4.
Travers (M. W.) und Usher (F. L.), Verhalten von Stoffen bei ihrer krit. Temperatur 4.
Young (S.), Opaleszenz in Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Temperatur 5.
Bacon (N. T.), Phänomene in Crookeschen Röhren 5.
Caldwell (R. J.), Einfluss von Salzen und Nichtelektrolyten auf die sukroklastische Wirkung von Säuren 5.

Anorganische Chemie.

- Harries (C.), Darst. des Ozons 6.
Langmuir (I.), Dissoziation von Wasserdampf und von CO₂ bei hohen Temperaturen 6.
v. Schrott (P.), Elektr. Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einfluss von Wärme und Licht 7.
Bodenstein (M.) und Lind (S. C.), Geschwindigkeit der B. von HBr aus H und Br 8.
Lebeau (P.), Existenz des Bromchlorids 9.
Richards (Th. W.) und Staehler (A.), Atomgewicht des K 9.
Rengade (E.), Calciumoxyd 10.
Urbain (G.) u. Demenitroux (M.), Atomgewicht des Dysprosiums 10.
Koppel (I.), Löslichkeit und Lösungsgleichgewichte des Ammoniumchromialauns 10.
Margosches (B. M.), Silbermonochromat 11.
Baxter (G. P.) u. Hines (M. A.), Atomgewicht von Mn 12.
Arrivant (G.), Wolfram-Manganlegierungen; Darst. von W 12.

Organische Chemie.

- Trechoinski (R.), Elektrolyt. Darst. des Chloroforms 13.
- Holmes (J.), Molekularzustand in wss. Mischungen der niederen Alkohole und Fettsäuren. Molekulare Komplexbildung in fl. Zustand. Nichtmischbarkeit von Fl. 13.
- Jaeger (F. M.), Esterisale fette Säuren mit Cholesterin und Phytosterin; fl. anisotrope Phasen der Cholesterinderivate 13.
- Faworski (A.), Diäthylenäther; Umwandlung des Äthylenglykols in Acetaldehyd 15.
- Tafel (J.), Bildung von Quecksilberalkylen 17.
- Maurenbrecher (A. D.), Diphenylhydrazone von Aldehyden 18.
- Harries (C.) und Krütsfeld (H.), Umwandlungsprodukte des Succindialdehyds 18.
- Braun (B.) u. Kittel (H.), Pinakolin aus dem Pinakon des Methyläthylketons 19.
- Fromm (E.) u. Ziersch (P.), Thioderivate der Ketone 20.
- Beckmann (E.), Bernhard (E.), Eremit-Popa und Gabel (W.), Ebulioskopisches Verh. aliphatischer Säuren mit anomalen Dampfdichten 21.
- Curtius (Th.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), Pseudodiazooacetamid 23.
- Wallerant (F.), Fl. Krystalle v. Ammoniumoleat 24.
- Harries (C.), Konstit. der Ölsäure etc. 24.
- Harries (C.) und Türk (H. O.), Spaltungsprodukte der Ölsäureozonide 24.
- Moureu (Ch.) u. Lazennec (I.), Kondens. der Acetylenester mit den Aminen 25.
- Grossmann (H.), Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker, höherer Alkohole u. Oxyensäuren 25.
- Grossmann (H.) u. Schück (B.), Additionsreaktionen des Dicyandiamids an organische Salze 26.
- Palazzo (F. C.) und Tamburello (A.), Derivate der Fulminsäure 26.
- Muller (J. A.), Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 27.
- Jaeger (F. M.), Formanalogie und Mischbarkeit bei stellungsisomeren Benzolabkömmlingen; Krystallformen der sechs Nitro-dibrombenzole 27.
- Lamplough (F. E. E.), Best. der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase 28.
- Ciusa (R.), Thiobenzanilid 28.
- Kehrmann (F.) und Dutenhöfer (A.), Aromatische Sulfonbasen 29.
- Mauthner (F.), Darst. der Arylsulfide 29.
- Goldschmidt (H.) und Eckardt (M.), Reduktion v. Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen 30.
- Rising (A.), Sulfurierung des Guajacols 30.
- Kempff (R.), Oxydation von p-Benzochinon mit Silberperoxyd 31.
- Mascarelli (L.), Verh. von Benzaldehyd bei Ggw. von Jodobenzol unter der Einw. des Lichts 33.
- Sachs (F.) u. Lewin (W.), p-Dimethylaminobenzaldehyd 34.
- Auwers (K.), Aromatische Aldehyde und Ketone 34.
- Ulpiani (C.) und Chieffi (G.), Einw. von Schwefelammonium auf α -Dichloramide u. auf α -Ketoamide 35.
- Gisiger (E.), p,p-Dimethylbenzilsäure 36.
- Dekker (J.), Konstitution des Tannins 36.
- Fabinyi (R.) u. Széki (T.), Einw. v. HNO_3 u. HNO_2 auf Asaronsäure 36.
- Simon (O.), Cetrarsäure 38.
- Reverdin (F.) u. Buoky (A.), Nitrierung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetansidids 38.
- Zelinsky (N.) u. Stadnikow (G.), Darst. von α -Aminosäuren 39.
- Tiffeneau, Wanderung der Phenylgruppe; Fixierung der HOJ und Abspaltung der HJ 39.
- Posner (Th.) und Oppermann (H.), Anlagerung von Hydroxylamin an Homologe der Zimtsäure. β -Hydroxylamino- β -p-tolylpropionsäure 39.
- Müller (H. A.), β -Benzalglutarsäure 41.
- Auwers (K.), Gechlorte Alkohole der Dihydrobenzolreihe 41.
- Konowalow (M.), Derivate der Dehydrocamphenylsäure 42.
- Lewinsohn (K.), Myrrhenöl 43.
- Willstätter (R.) u. Goldmann (M.), Amino-derivate des Tetraphenyläthylens 44.
- Grandmougin (E.), Natriumhydrosulfid als Reduktionsmittel 46. — Einw. von Diazo-verb. auf α -Oxynaphthoesäure 46.
- Gorter (K.), Baptisia-Glucoside 47.
- v. Hemmelmayr (F.), Elaterin 47.
- Telle (H.), Kamala und Böttlerin 48.
- Vaubel (W.), Molekulargröße des Indigos 48.
- Feist (F.), Gebromte γ -Pyrone und ihre Hydropyridbromide 49.
- Bilow (C.) u. Deseniss (M.), Kombination von Phthalylacetylaceton mit Pyrogallol 49.
- Kaufmann (A.) u. Decker (H.), Nitrierung des Chinolins und seiner Mononitroderivate 50.
- Maass (E.) u. Hildebrandt (A.), Reduktion des Metanicoitins mit Na u. A. 51.
- Gaebe (G. O.), Hordenin 52.
- Barger (G.) u. Carr (F. H.), Mutterkornalkaloide 52.
- Tanret (C.), Ergotin 53.

Physiologische Chemie.

- König (J.), Pflanzliche Zellmembran 53.
- Maurenbrecher (A. D.) u. Tollens (B.), Kohlehydrate des Kakaos 53. — Kohlehydrate der Teeblätter 54.
- Jolles (A.), Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte 54.
- Bull (H.), Trennung der Fettsäuren des Dorschleberöls 54.
- Freund (E.) u. Toepfer (G.), Abbau des Nahrungseiwisses in der Leber 55.
- Eppinger (H.), Säurevergiftung 55.
- Hotz (G.), Phosphorsäure- und Kalkstoff-

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 1.

2. Januar.

Lowell Fund

Über die Rechtschreibung des Chemischen Zentralblattes.

Am Schlusse des Bandes **1903. II.** habe ich dargelegt, in welcher Weise das Chemische Zentralblatt in seiner Rechtschreibung der Entwicklung der deutschen Rechtschreibung gefolgt ist und inwieweit die damalige neueste Phase dieser Entwicklung Beachtung finden konnte und mußte. Ich habe dort auch auf die große Gefahr hingewiesen, welche für die Übersichtlichkeit der Registrierung dadurch bedingt wurde, daß die Redaktionen einiger chemischer Zeitschriften in unrichtiger Auffassung der Vorschriften der amtlichen Rechtschreibung eine radikal phonetische Schreibung für chemische und technische Namen einführten.

Erfreulicherweise kann heute festgestellt werden, daß durch das Zusammenwirken einer Reihe von Gelehrten, Körperschaften und Behörden eine endgültige, einheitliche Regelung der

Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter

erzielt worden ist. Ein auf Grund eingehender Beratungen dieses Ausschusses zusammengestelltes und mit erläuternden Vorbemerkungen versehenes Wörterverzeichnis ist unter obigem Titel (herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure, bearbeitet von Dr. **Hubert Jansen**) in den letzten Tagen im Buchhandel (Verlag J. J. Weber, Leipzig) erschienen.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat am 28. November 1906 beschlossen *), daß vom 1. Januar 1907 an die beiden Zeitschriften dieser Gesellschaft („Berichte“ und „Zentralblatt“) einheitlich nach der in diesem Werke angegebenen **gelehrten Schreibung der Fachausdrücke** (vgl. daselbst auf S. XXXII die Druckanweisung 2 mit den Zusätzen a und b) gedruckt werden sollen.

Es wäre zu wünschen, daß die Redaktionen anderer deutscher, chemischer Zeitschriften diesem Vorgehen sich anschließen, damit die sehr dankenswerten und mühevollen Arbeiten des Ausschusses auch eine weitgreifende Wirkung auf die Übersichtlichkeit der chemischen Literatur ausüben.

Die Ordnung der die Umlaute ä, ö und ü enthaltenden Stichwörter in den Registern bleibt dieselbe wie bisher (vgl. C. **1903. II.** 1690).

Berlin, 1. Januar 1907.

A. Hesse.

*) Vgl. Berichte der Dtsch. Chem. Ges. 39. 4235—4236.

Allgemeine und physikalische Chemie.

William Barlow und William Jackson Pope, Eine Erörterung der Atomtheorie, welche chemische und kristallographische Struktur in Verbindung setzt und die Natur der Wertigkeit demonstriert. Die Vff. stellen sich die Atome in verbundenem Zustand als „Wirkungssphären“ vor u. untersuchen, wie sich solche Wirkungssphären in homogen symmetrischer Weise dicht zusammenschließen können, so daß sie kristallinische Verbb. darstellen. Die geometrischen Eigenschaften solcher dicht gehäuftten Kugeln führen zu dem Schlufs, daß die Volumina dieser Wirkungssphären direkt proportional ihrer Wertigkeit sein müssen. Solche Kugelhaufen können in Einheiten geteilt werden, die identisch mit den chemischen Molekeln sind, sie besitzen Symmetrie u. Dimensionen, die mit denen der kristallisierten Stoffe vereinbar sind.

Die Theorie wird durch eine eingehende Unters. an Benzol, Triphenylmethan, Naphthalin, Anthracen u. ihren Derivv. mit Erfolg geprüft. Die hieraus für das Benzol gefolgerte Konfiguration steht mit allen kristallographischen u. chemischen Daten in Einklang u. führt speziell zu einer Erklärung des Gesetzes für die ortho-, meta- u. para-Substitution. Auch die Erscheinungen der Mehrwertigkeit, der Tautomerie, der zwei- u. dreifachen Bindung u. der Isomerie lassen sich aus der Theorie der Vff. deduzieren. (Proceedings Chem. Soc. 22. 264. 12/11. [1/11.*] 1906.) SACKUR.

B. Gofaner, Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie, insbesondere der Isomorphie der Doppelfluoride und Doppelzylfluoride zweiwertiger Metalle. (Typus $\text{SiF}_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_4\text{F}_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.) Vf. weist nach, daß der Begriff der Isomorphie sehr verschieden aufgefaßt wird, und daß die Kriterien im konkreten Falle häufig im Stich lassen. Man ist also meist auf das Experiment angewiesen, wenn man entscheiden soll, ob zwei Körper isomorph sind oder nicht. Besonders zweifelhaft wird die Auffassung dann, wenn die chemische Analogie keine Stütze mehr bietet. Die im Titel angegebenen Salzgruppen ähneln sich kristallographisch im höchsten Grade, eine deutliche chemische Analogie liegt aber nicht vor. Experimentell wurde, namentlich durch Beobachtung der DD. geprüft, ob bei den Salzen Mischbarkeit möglich ist, u. ob dieselbe beschränkt (mit Lücken behaftet) ist. Aus seinen Versa. mit Molybdänoxyfluorzink - Zinnfluorzink, Molybdänoxyfluorkobalt - Zinnfluorkobalt, Siliciumfluorzink - Zinnfluorzink u. Siliciumfluornickel - Siliciumfluorzink schließt nun Vf., daß die Mischkristalle isomorpher Substanzen Lücken aufweisen können, und daß letztere mit den größeren Differenzen im Molekularvolumen zusammenfallen. Die Größendifferenz der kleinsten Raumteile ist hiernach eine der B. von Mischkristallen entgegenwirkende Kraft. — Bei D.-Bestimmungen stellte Vf. in mehreren Fällen fest, daß die Co-Salze leichter waren, als die entsprechenden Ni-Salze, obwohl das Atomgewicht des Co größer ist als das des Ni. (Z. f. Krystall. 42. 474 bis 488. [9/11.* 1906.] München.) ETZOLD.

Harry C. Jones, Der Arbeitsanteil des Herrn W. Bilts an der gegenwärtigen Hydrattheorie. Polemik gegen die Prioritätsansprüche, die BILTZ (Z. f. physik. Oh. 56. 463; C. 1906. II. 1031) in Bezug auf diese Theorie aufgestellt hatte. Vf. weist darauf hin, daß er schon 1900 die Arbeiten von JONES und CHAMBERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 89; C. 1900. I. 708) und CHAMBERS und FRAZER (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 512; C. 1900. II. 157) angeregt hatte, die das Bestehen von Hydraten in wss. Lsgg. wahrscheinlich gemacht hatten. Die Untersa. von BILTZ (Z. f. physik. Ch. 40. 185; C. 1902. I. 967) über die Frage, ob Hydrate in verd.

Legg. bestehen, waren nach Ansicht des Vfs. nur nebensächlich. Was die Frage der Berechnung der Hydratsus. aus Leitfähigkeitsmessungen betrifft, so hat Vf. diese Zus. nur näherungsweise zu ermitteln versucht und alle Einwände dagegen in seinen Arbeiten bereits diskutiert. (Z. f. physik. Ch. 57. 244—50. 20/11. [Sept.] 1906. JOHN HOPKINS-Univ. Phys.-chem. Lab.) BRILL.

Henry E. Armstrong, Der Ursprung der osmotischen Vorgänge. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist zwar nicht unzulässig, aber unpraktisch, besonders da sie nur zur Erklärung einer beschränkten Gruppe von Vorgängen ausreicht. Viel allgemeiner ist die Theorie, daß jeder Rk. nicht eine Dissoziation, sondern eine Assoziation vorangeht (cf. Proc. Royal Soc. London 73. 537; C. 1904. II. 515). Jede Theorie der Legg. muß folgenden beiden Fundamentaltatsachen Rechnung tragen: 1. daß Nichtelektrolyte in äquimolekularen Legg. einen ähnlichen Einfluß auf das Lösungsmittel ausüben, 2. daß Elektrolyte eine größere Wrkg. ausüben. 1 kann durch eine Veränderung des Lösungsmittels allein erklärt werden. Dieses ist stets mehr oder weniger assoziiert. Die gelösten Molekeln rufen proportional ihrer Anzahl eine Dissoziation der komplexen Lösungsmittelaggregate hervor. Das Maß für diese Störung des Gleichgewichtes ist der sogenannte osmotische Druck. Die abgespaltenen Lösungsmittelmolekeln oder *Monaden* üben eine Anziehungskraft auf die Molekeln des reinen Lösungsmittels aus und veranlassen es, durch die halbdurchlässige Wand einzuströmen. Bei Elektrolyten kommt noch eine Zusatzkraft zwischen diesen und den Lösungsmittelmolekeln hinzu. Hieraus folgt, daß man die Einw. gleicher Molekeln des gelösten Stoffes bezogen auf die Gewichtseinheit des Lösungsmittels vergleichen muß, wie dies von MORSE und FRAZER experimentell bewiesen ist (Amer. Chem. J. 34. 1; C. 1905. II. 670). Die Additivität vieler Eigenschaften der Elektrolytlösungen kann nicht als Beweis für die Ionentheorie angesehen werden, da auch in vielen organischen Verbb. eine deutliche Additivität vorhanden ist. Eine große Schwierigkeit für die Ionentheorie besteht in der Tatsache, daß HgCl_2 im Gegensatz zu KCl u. CaCl_2 nicht dissoziiert ist, während festes HgCl_2 durch Erwärmung leicht gespalten werden kann. Nimmt man das Cl als dreiwertig an, so kann man dem HgCl_2 die Formel $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ oder

$\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ zuschreiben, während KCl u. CaCl_2 die Formeln $\text{K}-\text{Cl} \equiv$ u. $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ also freie Valenzen besitzen. Daher üben die letzteren eine größere Attraktionskraft auf die Wassermolekeln aus. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 264—71. 5/11. [14./6*.] 1906.) SACKUR.

M. Trautz und H. Henning, Die Winklersche Beziehung zwischen innerer Reibung und Gasabsorption. Diese Beziehung (Z. f. physik. Ch. 9. 171) wird am vorhandenen Zahlenmaterial geprüft, und dabei werden von den Berechnungen WINKLERS (Z. f. physik. Ch. 55. 344; C. 1906. I. 1594) abweichende Resultate erhalten. Die Differenzen rühren zum Teil daher, daß WINKLER Mittelwerte von μ -Werten verschiedener Autoren benutzt, während Vf. die μ -Werte von THORPE und RODGER für die genauesten halten und daher ausschließlich verwenden. Auch hat WINKLER in seiner Formel: $k = \frac{\mu_0 - \mu_1}{\mu_0} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_1} \frac{1}{\sqrt{M}}$ (worin k eine Konstante für eine Fl., μ_0 und μ_1 die inneren Reibungen der Fl., β_0 und β_1 die Absorptionskoeffizienten des Gases in der Fl. bei 2 verschiedenen Temperaturen, M das Mol.-Gew. des Gases) bei derselben Gas-Fl.-Kombination für μ_0 und β_0 Werte benutzt, die sich auf dieselbe Temperatur von 0° beziehen, und durch dieses

ausgleichende Rechnungsverf. würde auch eine ungenaue Proportionalität verstärkt. Die Formel ist für eine Fl. für sehr kleine Temperaturintervalle eigentlich selbstverständlich, sie wird aber immer unvollkommener, je größer das Temperaturintervall ist. Die von WINKLER betonte Proportionalität ist also nur annähernd vorhanden. Doch wird die von ihm entdeckte Tatsache bestätigt, daß k in weiten Grenzen, nach den Berechnungen der Vf. sogar bei Variation des Absorptionskoeffizienten von 0,01—1300 und bei Variation des Mol.-Gew. von 2—160 in derselben Größenordnung bleibt. (Z. f. physik. Ch. 57. 251—54. 20/11. [6/5.] 1906. Freiburg i. B. Phil. Abt. des Chem. Lab.) BRILL.

K. Winkelblech, *Ein Beitrag zur Chemie der Kolloide*. Der Vf. beobachtete, daß Leim durch kräftiges Schütteln mit Benzin aus der wss. Lsg. abgeschieden wird; aus sehr verd. Lsgg. erhält man kleine Bläschen auf der wss. Schicht, welche beim Zerplatzen einen weißlichen Ring hinterlassen. Ein gleiches Verhalten zeigt Gelatinelsg., von welcher noch 0,06 mg in 10 ccm Lsg. erkannt werden können. Hierauf läßt sich eine Gehaltsbest. gründen, indem man die zu untersuchende Lsg. soweit verdünnt, daß gerade eben noch eine Abscheidung eintritt, welche ihrer Menge nach dem angegebenen Werte entsprechen würde. In saurer Lsg. ist die Abscheidung geringer, in schwach alkal. etwas größer, nach dem Kochen einer schwach sauren Lsg. bleibt die Rk. aus. Auch andere Kolloide zeigen diese Eigenschaft, ebenso sind andere KW-stoffe und Derivate derselben wirksam. Die Unlöslichkeit der einwirkenden Stoffe ist nicht allein Ursache der Erscheinung, denn Ä. ist unwirksam; wahrscheinlich liegt Oberflächenspannungswrg. vor. Im Zusammenhang hiermit steht vielleicht das Schäumen bewegter Fl., und möglicherweise kann dieses Verhalten zur Reinigung gewisser Wässer benutzt werden. Umgekehrt wirkt W. auf Lsgg. von Fetten in KW-stoffen in gleichem Sinne ein, so daß diese wohl auch kolloidale Lsgg. sind; diese so erhaltenen Abscheidungen sind nur gering, stärkere werden bei Anwendung von Kalkwasser, konz. Alkali oder Säuren erzielt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1953—55. 23/11. [21/9.] 1906.) FRANZ.

Morris W. Travers u. Francis L. Usher, *Über das Verhalten einiger Stoffe bei ihrer kritischen Temperatur*. Neuere Unters. von MATHIAS, J. TRAUBE, DE HEEN u. a. lassen es als fraglich erscheinen, ob die ursprüngliche Theorie des kritischen Zustandes, wie sie von ANDREWS u. VAN DER WAALS entwickelt wurde, zutreffend ist. Es ist nämlich die Vermutung begründet worden, daß das Verschwinden des Meniscus u. das Gleichwerden der D.D. von Fl. u. Gas nicht bei derselben Temperatur eintritt. Die Verss. von BRERETON BAKER beweisen jedoch, daß schon die geringsten Spuren von Verunreinigungen, besonders W., die D. eines Dampfes verändern können. Deshalb haben die Vf. die Unters. der kritischen Erscheinungen mit sorgfältigst gereinigten Stoffen aufgenommen. Durch Verwendung großer dünnwandiger Glasröhren (1 cm Durchmesser, 10 cm lang), in welche die zu untersuchenden Substanzen völlig rein eingeführt wurden, wird es möglich, die Temperatur, bei der der Meniscus verschwindet, unabhängig von der benutzten Stoffmenge auf 0,05° zu reproduzieren. Daraus folgt, daß ein etwaiges Gleichgewicht zwischen mehr u. weniger komplexen Molekeln in der Fl., wie es J. TRAUBE annimmt, sich momentan einstellt, u. daß dadurch die TRAUBESche Theorie unnötig wird.

Die von ALTSCHUL und WESENDONCK (Z. f. physik. Ch. 11. 578 und 15. 262; C. 93. II. 186; 95. I. 6) beobachtete Opalescenz in der Nähe des kritischen Punktes kann analog der DONNANSchen Theorie der kolloidalen Lsgg. (Z. f. physik. Ch. 46. 147; C. 1904. I. 451) erklärt werden. Man kann nämlich annehmen, daß kleine, nicht molekulare Aggregate oder Tröpfchen von Fl. und Dampf sich vermengen und dadurch die Opalescenz hervorrufen.

Die Verss. wurden mit *Äther* u. *Schwefeldioxyd* ausgeführt. Als Temperaturbad diente der App. von RAMSAY u. YOUNG (J. Chem. Soc. London 47. 640; C. 85. 913), in welchem *Anilin* unter variablem Druck siedete. Es ergab sich als kritische Temperatur für *Äther* 193,6° u. für SO₂ 157,2°. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 247—61. 5/11. [21/6*.] 1906.) SACKUR.

Sidney Young, *Bemerkung über die Opalescenz in Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Temperatur*. Die vorstehend referierte Abhandlung gibt dem Vf. Gelegenheit, einige noch nicht veröffentlichte Beobachtungen mitzuteilen, die die Verss. von TRAVERS u. USHER ergänzen u. bestätigen. Hält man die Temperatur konstant bei demjenigen Werte, bei dem der Meniscus verschwindet, und verringert man kontinuierlich das Volumen, so erscheint die Opalescenz bei einem bestimmten Volumen u. wird in der Nähe des kritischen Volumens sehr deutlich; bei weiterer Kompression verschwindet sie wieder. Geht man umgekehrt von kleineren zu größeren Volumina über, so befindet sich der Nebel an einer tieferen Stelle als im umgekehrten Falle, wahrscheinlich weil die Dilatation stets mit einer geringen Temperaturverminderung verbunden ist. Ist die Temperatur etwas höher als die kritische, so ist der Nebel weniger stark und auf ein kleineres Volumengebiet eingeschränkt. Für 4 untersuchte Paraffine ist das Gebiet der Opalescenz übereinstimmend 1,18—0,88 des kritischen Volumens. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 262—63. 5/11. [21/6*.] 1906. Trinity College. Dublin.) SACKUR.

H. T. Bacon, *Die in Crookes'schen Röhren beobachteten Phänomene*. Die Erscheinungen in einer CROOKES'schen Röhre sind folgende: A. und B.: Aussendung von spezifischen Strahlen an der Anode und der Kathode, C. allmähliche Verminderung der Entladung, D. Verstärkung der Entladung beim Erhitzen der Gefäßwand, E. Niederschlag von Pt-Schwarz auf der Glaswand. Die übliche Erklärung von C. und D. durch Absorption der Gasreste seitens des Glases u. Wiederausgabe bei Erwärmung scheint unzureichend, weil man nicht annehmen kann, daß die Glaswand trotz des hohen Vakuums noch Gase aufnimmt. Wahrscheinlich ist die Erscheinung E. die Ursache der Vakuumverstärkung. Im festen Zustande sind die Molekeln nicht völlig elastisch; beim Zusammenstoß von Pt- u. Gasmolekeln wird die Geschwindigkeit der letzteren vermindert, bis schließlich Okklusion eintritt, die durch nachträgliches Erhitzen aufgehoben wird. (Am. J. Science SILLIMAN (4) 23. 310—12. Okt. [18/8.]. 1906. Holderness, N.H.) SACKUR.

Robert John Caldwell, *Untersuchungen über die in Lösungen vor sich gehenden Prozesse. I. Der Einfluß von Salzen und Nichtelektrolyten auf die autokatalytische Wirkung von Säuren*. Frühere Unterss. (Proc. Royal Soc. London 73. 516; 74. 188; 76. Serie B. 592; C. 1904. I. 86; II. 1608; 1905. II. 1806) hatten ergeben, daß die Einw. von Fremdstoffen auf die zuckerspaltenden Enzyme eine spezifische, auf SS. dagegen lediglich eine Konzentrationsfunktion ist; doch erschienen weitere Verss. erforderlich. Es ist hierbei zu beachten, daß eine Konzentrationsänderung des Fremdstoffes auch eine Veränderung des W.-Gehaltes herbeiführt; daher ist es erforderlich, die Konzentrationen auf die Gewichtseinheit reinen W. zu beziehen. Die untersuchten Stoffe sind *Lactose*, *Glucose*, *Glycerin*, *Alkohol*, KCl, NH₄Cl, BaCl₂, CaCl₂, NaCl, C₂H₄O₂. In volumnormaler Lsg. beschleunigen sie alle, mit Ausnahme von A., die Zuckerinversion; daraus folgt, daß durch sie W.-Molekeln verdrängt werden. In gewichtsnormaler Lsg. üben Glucose u. Lactose keinen Einfluß aus, während Glycerin und A. die Inversion verzögern. Hygroskopische Salze besitzen den größten Einfluß; dieser besteht also darin, daß der Wirkungssphäre der SS. W.-Molekeln durch den Zusatz entzogen werden. Ganz allgemein kann man die

Wirkung eines Zusatzes infolge der Hydratation als eine Konzentrationsvermehrung des Zuckers betrachten. Ebenso ist die Verminderung der Leitfähigkeit von Elektrolyten durch den Zusatz von Nichtelektrolyten — untersucht wurden Legg. von HCl u. H_2SO_4 — aufzufassen. Die Einzelheiten der Vers., die tabellarisch wiedergegeben werden, müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 272—95. 5/11. [14/6.*] 1906. Central Technical College. London.)
SACKUR.

Anorganische Chemie.

C. Harries, *Zur Darstellung des Ozons*. Der Vf. hat den von ihm früher (LIEBIGS Ann. 343. 344; C. 1906. I. 542) beschriebenen App. zur Darst. ozonisierten Sauerstoffs vervollkommt und den Einfluss der Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffstromes und den der Neben- oder Hintereinanderschaltung der Berthelotröhren auf die Konzentration des Ozons bestimmt. Bei 10 neben- oder hintereinander geschalteten Berthelotröhren und einer Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von ca. 0,5 l in der Minute wurden 10% Ozon erhalten. Bei Verwendung von 5 Röhren und gleicher Durchgangsgeschwindigkeit wurde bei Hintereinanderschaltung mehr Ozon (8,86—9,5%) als bei Parallelschaltung (7,07—7,20%) gewonnen. — Von großem Einfluss ist die Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs. Ihre Erhöhung auf 1 l pro Minute liefs bei 10 Röhren die Ozonausbeute auf 6,48% bzw. ca. 7,5% sinken; ihre Erniedrigung auf 0,2—0,25 l pro Minute gab bei Parallelschaltung das gleiche Resultat wie bei 0,5 l, liefs aber bei Hintereinanderschaltung die Ausbeute auf ca. 13% Ozon steigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3667—70. 10/11. [18/10.] 1906. Kiel. Lab. der Univ.)
SCHMIDT.

Irving Langmuir, *Die Dissociation von Wasserdampf und von Kohlendioxyd bei hohen Temperaturen*. Um das Dissoziationsgleichgewicht dieser Gase festzustellen, werden dieselben an einem elektrisch erhitzten Pt-Draht, der in einem engen Glasrohr aufgehängt ist, vorbeigeleitet. Da die Gase an dem katalytisch wirkenden Draht rasch zerlegt werden, so ist wohl an der Oberfläche des Drahtes Gleichgewicht vorhanden. Da nun die Dissoziationsprodd. vom Drahte weg nur einem sehr kurzen Diffusionsweg zu ganz kalten Schichten zurückzulegen haben, so war anzunehmen, dafs auch das kalte Gas im Glasrohr dieselbe Zus. haben würde, als wäre die ganze M. auf die Temperatur des Drahtes erhitzt worden.

Der Wasserdampf wird in einem Kölbchen entwickelt, in das 2 Pt-Elektroden eingeschmolzen sind, um mit dem Dampf eventuell auch H_2 u. O_2 entwickeln und so das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichen zu können. Aus dem Kölbchen gelangen die Gase durch das lange, vertikal gestellte Glasrohr, in welchem der Pt-Draht aufgehängt ist und durch eine sinnreiche Vorrichtung gestreckt gehalten wird, in ein kapilläres Seitenrohr, das zur Kondensation des Wasserdampfes gekühlt wird, und schliesslich in ein kalibriertes Eudiometer von 3 ccm Inhalt, wo sie gasvolumetrisch analysiert werden.

Im Fall von CO_2 entfällt das Kölbchen, und die Darst. sehr reiner CO_2 geschieht durch Entw. aus ausgekochtem Marmor und reinster HNO_3 und Reinigung durch gesättigte NaHCO_3 -Lsg., konz. H_2SO_4 und P_2O_5 . In einer Glaskugel, die mit 2 Pt-Elektroden versehen war, konnten dem Gas durch Funken bis zu 8% CO zugemischt werden, so dafs auch hier das Gleichgewicht von beiden Seiten angestrebt werden konnte. Die Analyse nach dem Passieren des glühenden Drahtes geschah in einem Eudiometer, ähnlich dem von NERNST u. v. WARTENBERG (Z. f. physik. Ch. 56. 350; C. 1906. II. 1381) beschriebenen.

Die Temperatur des gleichförmig glühenden Drahtes (es wurde das reinste HERAEUSsche Platin verwendet) wurde aus dem Widerstand desselben berechnet, der nach einer eigens ausgearbeiteten, im Original näher beschriebenen Methode, durch Vergleich mit einem bekannten Widerstand bis auf $\frac{1}{1000}$ genau gemessen wurde. Aus dem Widerstand R , kann die Temperatur t , wenn der Widerstand bei 0° , 100° u. 440° bekannt ist, nach der Formel von HEYCOCK u. NEVILLE (J. Chem. Soc. London 67. 160) berechnet werden. Um aber die große Extrapolation von 440° bis zu den Versuchstemperaturen ($1050-1300^\circ$) zu vermeiden, hat Vf. eine *Best. des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von reinem Platin bis zu 1200°* vorgenommen und den Pt-Draht in einem elektrischen Porzellanrohröfen erhitzt, dessen Temperatur mittels eines Thermoelements bestimmt wurde. Diese Bestat. lassen sich gut durch die Formel wiedergeben: $T(\text{abs.}) = 344,4 R - 247$.

Für die Temperaturen, für welche die Dissoziation nach dieser Methode bestimmt werden kann, sind als untere Grenze 1000° , wo die Dissoziation noch kaum merklich war, und als obere Grenze die *Temperatur der Zerstäubung des Platins* gegeben. In Wasserdampf oder CO_2 zerstäuben bis 1300° weder ein Platinrhodium-, noch der reine Pt-Draht. Dagegen beginnt bei 1400° Platinrhodiumdraht zu zerstäuben; es werden für den Dissoziationsgrad plötzlich viel zu kleine Werte erhalten, was sich dadurch erklärt, daß das zerstäubende Pt sich an den Wänden des Glasrohrs absetzt und katalytisch Wiedervereinigung der Dissoziationsprodd. hervorruft.

In allen anderen Fällen wird für den Dissoziationsgrad x derselbe Wert erhalten, ob die Dissoziationsprodd. beigemengt werden oder nicht, u. (innerhalb sehr weiter Grenzen) unabhängig von der Geschwindigkeit des Gases. Daraus geht hervor, wie in einer folgenden theoretischen Arbeit noch näher begründet werden soll, daß das Gleichgewicht um den Draht sehr rasch erreicht wird, u. daß die Zus. der Gase im Reaktionsrohr dem Dissoziationsgleichgewicht bei der Drahttemperatur bis auf einen Fehler von höchstens 10^{-12} im Wert von x entspricht.

Die Resultate lassen sich sehr gut thermodynamisch (analog den Formeln von NERNST und v. WARTENBERG) durch die folgenden Gleichungen für den Dissoziationsgrad x wiedergeben:

$$\text{Für Wasserdampf: } \log_{10} x = 3,79 - 8343/T + 0,88 \log_{10} 0,001 T - 0,00018 (T - 1000).$$

$$\text{Für Kohlendioxyd: } \log_{10} x = 5,15 - 9853/T + 0,99 \log_{10} 0,001 T - 0,00025 (T - 1000).$$

Aus diesen Gleichungen berechnet sich folgende Tabelle:

$T(\text{abs.})$	100 x für H_2O	100 x für CO_2	$T(\text{abs.})$	100 x für H_2O	100 x für CO_2
1000	0,000028	0,000020	2500	3,38	15,6
1500	0,0197	0,0436	3000	11,1	48,5
2000	0,504	0,84			

Diese Zahlen sind um 9,5, resp. 7%, niedriger als die von NERNST u. v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 1; C. 1905. II. 290) für diese Dissoziation nach einer völlig verschiedenen Methode gefundenen. Doch entspricht diese Differenz nur Temperaturunterschieden von $6-8^\circ$.

Die Methode scheint sehr brauchbar zu sein und kann auch für die Best. der Dissoziation von Gasen unter hohen Drucken Verwendung finden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1357-79. Okt. 1906. Göttingen. Inst. f. phys. Chem. d. Univ.) BRILL.

Paul v. Schrott, *Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einfluß von Wärme und Licht*. Vf. untersucht folgende Selenmodifikationen: 1. Das durch Erwärmen des amorphen Selen entstandene, 2. das aus

Kaliumselenid dargestellte grau krystallinische, 3. das aus Schwefelkohlenstoff rot krystallisierte und 4. die sich aus rotem, amorphem Selen durch langes Verweilen unter Chinolin sich bildenden Modifikationen. Alle diese Substanzen wurden gepulvert, nach der Methode von STREINTZ (Ann. der Physik 3. 1 u. 9. 854; C. 1900. II. 553 u. 1902. II. 1493) zu Zylindern gepreßt und in dieser Form auf ihr elektrisches Verhalten untersucht. Der Widerstand wurde nach der Methode des direkten Ausschlages mittels eines Drehspulengalvanometers bestimmt. Beim Pressen ging durch den hohen Druck (10000 kg/qcm) das rote gefällte Selen in die schwarze, glasige Modifikation über. Alle durch Erhitzen erhaltenen grau krystallinischen Präparate waren sehr labil und zeigten bald positive, bald negative Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Die von WERNER SIEMENS (POGG. Ann. 159. 117. 1876) und RUHMER (Physikalische Ztschr. 3. 468. 1902) definierten Modifikationen konnten nicht bestätigt werden. Das aus Kaliumselenid erhaltene, krystallinische Selen (Selen A) leitet den Strom nicht und besitzt keine Lichtempfindlichkeit; es ist die Grundform der grauen Modifikation und bei gewöhnlicher Temperatur stabil. Durch Erwärmen bildet es sich in metallisches Selen B um, das den Strom wie ein Metall leitet und der alleinige Träger der Lichtempfindlichkeit ist. Die roten Formen gehen bei längerem Stehen unter Chinolin oder Schwefelkohlenstoff in Selen B über, daher leiten sie unter diesen Umständen den Strom und besitzen Lichtempfindlichkeit. Die durch Erhitzen des amorphen oder des Selen A erhaltenen Formen stellen eine feste Lsg. von B in A dar, ihr elektrisches Verhalten wird durch den Gehalt an B bestimmt. In der Nähe des F. (etwa 210°) hört die Lichtempfindlichkeit auf, bei darauf folgender Abkühlung zeigt sich Widerstandsvergrößerung bei Belichtung (Lichtempfindlichkeit II. Art). Die Verminderung des Widerstandes durch Belichtung kann durch eine Ionisierung des Selen B, die Vergrößerung durch eine durch das Licht erzeugte Polymerisation erklärt werden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. 115. Abt. IIa. 1—90. [12/6.* 1906.] Sep. vom Vf. Elektrotechn. Inst. der K. K. Techn. Hochsch. Wien.) SACKUR.

Max Bodenstein und S. C. Lind, Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen. Um einen vermuteten Zusammenhang zwischen freier Energie und Reaktionsgeschwindigkeit (cf. Z. f. physik. Ch. 49. 61; C. 1904. II. 635.) aufzufinden, wird nach analogen Verf. wie früher für HJ (Z. f. physik. Ch. 29. 295; C. 99. II. 331) die Geschwindigkeit der B. von HBr gemessen. Reines, nach STAS dargestelltes Br wird mit elektrolytisch entwickeltem H, der durch Palladiumasbest. von mitgeführtem O befreit wurde, in Glaskugeln von ca. 20 ccm Inhalt gefüllt, die zugeschmolzen und sodann im Paraffinthermostaten oder im Diphenylaminbad gemessene Zeit auf genau bekannte Temperaturen zwischen 275 und 300° erhitzt werden. Nach dem Öffnen des kapillaren Stiels der Glaskugeln unter KJ-Lsg. wird das unveränderte Br mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, der gebildete HBr hierauf mit Barytlauge titrimetrisch bestimmt. Die Anfangskonzentration des H wird durch Best. von Temperatur und Druck beim Füllen der Kugeln oder durch Analysen von Probekugeln ermittelt. Die Geschwindigkeit war gut meßbar und sehr gut reproduzierbar; wie besondere Verss. zeigen, wirken dabei weder Vergrößerung der Gefäßoberfläche, noch Spuren fremder Gase (Wasserdampf) störend.

Die gemessenen Geschwindigkeiten entsprechen aber durchaus nicht der Gleichung zweiter Ordnung; die nach dieser Gleichung berechneten „Konstanten“ zeigen vielmehr einen deutlichen Gang. Im Anfange jeder Versuchsreihe lassen sich die Resultate durch die Geschwindigkeitsgleichung $1\frac{1}{2}$ -facher Ordnung wiedergeben, dann aber fallen die Werte von $k_{1\frac{1}{2}}$ im Lauf jeder Reihe ständig; es wird also durch die Rk. selbst ein Moment ausgelöst, das sie hemmt. Durch eine Reihe von Versuchen wird gezeigt, daß der gebildete HBr die Rk. stark verzögert. (Negative

Autokatalyse.) Auch von Beginn an zugesetzter HBr wirkt auf das Br so, daß es dessen wirksame Masse herabsetzt. Daß es sich nicht um Verhinderung der Diffusion der Gasmoleküle handelt, sondern um eine spezifische Wrkg. des HBr, wird dadurch gezeigt, daß andere Stoffe: Tetrachlorkohlenstoff, Wasserdampf, Luft ohne Einfluß sind. J hemmt die Rk. noch stärker als HBr, vielleicht wegen B. von BrJ.

Die Ursache der Wrkg. des HBr kann vorläufig nicht angegeben werden. Die Vermutung der B. einer Verb. HBr erwies sich als unrichtig, indem Br + HBr, in Glaskugeln erhitzt, nur eine innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegende Kontraktion zeigte. Vielleicht ist der Betrag der geringen Spaltung von Br, $\rightarrow 2$ Br von der anwesenden Menge HBr abhängig?

Vf. stellen schließlic unter Berücksichtigung der Autokatalyse durch HBr eine komplizierte empirische Gleichung auf, in der H mit der ersten, Br mit der $\frac{1}{2}$ Potenz (Dissoziation in Atome, die wahrscheinlich das wirklich reagierende sind) enthalten ist, und die den Resultaten für die Geschwindigkeit gut genügt.

Der Temperaturkoeffizient der Rk. pro 10° Temperaturerhöhung ist der normale u. beträgt im untersuchten Intervall 2,01—2,23. — Eine Verwendung der Messungen zur Berechnung der freien Energie ist unmöglich. (Z. f. physik. Ch. 57. 168—92. 20/11. 1906. Leipsig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Paul Lebeau, *Über die Existenz des Bromchlorids*. Vf. folgert aus seinen negativ verlaufenen Verss. zur Darst. einer gut definierten Chlor-Bromverb., daß die bisher als *Bromchlorid* bezeichnete Verb. BrCl in Wirklichkeit nicht existiert, und daß die Zus. dieser angeblichen Verb. lediglich der Löslichkeit des Chlors in Brom bei 0° entspricht. Ebenso wenig bilden sich bei der direkten Einw. von Chlor auf Brom andere Verbb. Die Krystalle, welche sich aus einer Lag. von Brom in fl. Chlor bei genügender Abkühlung abscheiden, zeigen eine von der Bildungstemperatur abhängige Zus. und bestehen lediglich aus Mischkrystallen von Chlor und Brom. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 589—92. [22/10.* 1906].) DÜSTERBEHN.

Theodore W. Richards und Arthur Stachler, *Neubestimmung des Atomgewichts des Kaliums*. Vf. diskutieren die verschiedenen Wege, welche zur Reindarst. des von ihnen zur At.-Gew.-Best. verwendeten *Kaliumchlorids* in Betracht kamen. Die von ARCHIBALD (Transact. Roy. Soc. Canada [2] 10. III. 47) bei der Best. des Atomgewichts von K angewandte Reinigung des KCl über das Sulfat wurde von vornherein verworfen, da man hierbei das zur Entfernung der H_2SO_4 nötige $BaCl_2$ ebenfalls hätte reinigen müssen. Auch eine Fällung des K aus der Sulfatlsg. mit HCl-Gas war wegen der Löslichkeitsverhältnisse ungünstig. Ebenso zeigte sich $KClO_3$ wenig geeignet. Dagegen ließe sich KNO_3 (absichtlich mit Rb, Cs, Na verunreinigt) schon durch zweimaliges Umkrystallisieren und Zentrifugieren nahezu rein erhalten. Das K wurde dann mit HCl-Gas aus der Nitratlg. gefällt, und zwar, um Verunreinigung mit Kieselsäure zu vermeiden, in einer Pt-Schale, nachdem sich gezeigt hatte, daß Königswasser k. bei Ggw. größerer Mengen von K-Salzen nur wenig Pt löst, und daß Pt oft schon nach dreimaligem Umkrystallisieren des KCl nicht mehr nachweisbar war.

Das Verhältnis $KCl:AgCl$, bzw. $KCl:Ag$ wurde mit 7 verschiedenen Proben in bekannter Weise (cf. RICHARDS und WELLS, Z. f. anorg. Ch. 47. 56; C. 1905. II. 1486) bestimmt. Statt des mit Asbest beschickten Pt-Goochtiegels wurden mit Pt-Schwamm beschickte sogenannte Neubauertiegel mit gutem Erfolge verwendet; nur muß, da Pt-Schwamm Neigung besitzt, Fl. zurückzubehalten, intensiver ausgewaschen und bei 150° getrocknet werden (Erhitzen über freier Flamme ist zu vermeiden). Der Vorschlag von WELLS (Amer. Chem. J. 35. 99; C. 1906. I. 1053),

eine mattierte Glasscheibe an Stelle der Opalescenz einer bekannten AgCl-Lsg. bei der Vergleichung im Nephelometer zu verwenden, wird verworfen, da, wie neue Verss. zeigten, es unmöglich ist, irgend eine exakte quantitative Best. des AgCl mit dem Nephelometer zu machen, wenn nicht sowohl in der zu untersuchenden, als in der Vergleichsflüssigkeit vollkommen analoge Fällungsbedingungen herrschen.

Das gefundene At.-Gew. $K = 39,114$ ($Ag = 107,93$; $Cl = 35,473$) ist um 0,007 Einheiten niedriger als das von ARCHIBALD. Das von STAS weicht noch etwas mehr ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3611—25. 10/11. [August]. Cambridge [Mass.] und Berlin. Chem. Inst. der HARVARD-UNIV.) GROSCHUFF.

E. Rengade, Über das Cäsiumoxyd. Man gelangt sehr leicht zu reinem Cäsiumoxyd, Cs_2O , wenn man die Darst. desselben in Ggw. von überschüssigem Cs vornimmt und den Überschuss des Cs im Vakuum abdestilliert. Zu diesem Zweck läßt man zu einer bestimmten Menge metallischen Cäsiums, die sich in einer evakuierten Röhre in einem Silberschiffchen befindet, langsam etwa $\frac{1}{2}$ der zur Überführung des Metalles in Cs_2O nötigen O-Menge treten, evakuiert die Röhre von neuem und erhitzt das Schiffchen mehrere Stunden, langsam auf 200° steigend, wobei das überschüssige Metall in die k. Teile der Röhre überdestilliert und das anfangs gel. gewesene Oxyd in krystallinischer Form zurückbleibt. Das auf diese Weise gewonnene Cäsiumoxyd, Cs_2O , bildet orangerote Krystalle, die sich beim Erhitzen zunächst carminrot, dann purpurrot und bei 150° völlig schwarz färben und an der Luft unter Absorption von W. und CO_2 allmählich weiß werden und zerfließen. In W. sind die Krystalle unter Feuererscheinung und Zischen augenblicklich und klar l. Bei stärkerem Erhitzen tritt zunächst eine Verflüchtigung des Oxyds ein, die bereits bei 200° eine merkliche ist; weiterhin, gegen 450 — 500° , schm. das Oxyd und zers. sich in Metall und Cs_2O_2 . Durch fl. NH_3 wird das Cs_2O ebenfalls in Cs und Cäsiumdioxyd gespalten; das entstehende Cäsiumammonium reagiert sodann mit dem Cs_2O_2 unter B. eines Gemisches von Cäsiumamid und $CsOH$ im Sinne der vom Vf. bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1536; C. **1905**. II. 204) angegebenen Gleichung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 592 bis 594. [22/10.*] 1906.) DÜSTERBEHN.

G. Urbain und M. Demenitroux, Atomgewicht des Dysprosiums. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 785; C. **1906**. I. 1599.) Die Bestat. erfolgten durch Überführung des Sulfats $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ in das Oxyd Dy_2O_3 . Das *Dysprosiumsulfat* mit 8 Mol. Krystallw. ist schwach citronengelb gefärbt und löst sich in W. infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung mit schwach saurer Rk. Zur vollständigen Entwässerung muß das Sulfat über 360° erhitzt werden. Das wasserfreie Sulfat ist noch bei beginnender Rotglut beständig. Die Überführung des Sulfats in das Oxyd erfolgt bei Weißglut. Als Mittelwert wurde 162,54 ($O = 16$) gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 598—600. [22/10.* 1906].) DÜSTERBEHN.

I. Koppel, Löslichkeit und Lösungsgleichgewichte des Ammoniumchromialauns. Bei der Durcharbeitung der Literatur über Chromisalse kam Vf. zu der Überzeugung, daß die Umwandlung des violetten in das grüne Salz ein je nach der Temperatur mehr oder weniger langsam verlaufender umkehrbarer Vorgang ist, der zu einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht zwischen beiden Formen führt. Das Wesen der Umwandlung besteht darin, daß ein Teil der bei der violetten Form dissoziierten Anionen mit dem Cr zu einem die grüne Form darstellenden Komplex zusammentritt. Diese Annahme gestattet, die beobachteten Unterschiede im Verhalten der Chromisalse auf eine Ursache zurückzuführen und gibt

einen Einblick über den Grund der Unstimmigkeiten der Beobachtung verschiedener Autoren.

1. Löslichkeit von Ammoniumchromalaun. Das Gleichgewicht zwischen einem festen Stoff und seiner Lsg. wird im allgemeinen ziemlich schnell erreicht. Findet jedoch dabei eine Umwandlung des gel. Stoffes statt, der auch in Lsg. bleibt, so stellt sich das Gleichgewicht schnell ein, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr groß ist; ist diese im Verhältnis zur Lsg.-Geschwindigkeit sehr klein, so wird man zuerst ein scheinbares Gleichgewicht erhalten, das sich aber mit der Zeit doch einem anderen Endgleichgewicht nähern wird. Ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von der gleichen Größenordnung, aber kleiner als die Lösungsgeschwindigkeit, so findet eine kontinuierliche Konzentrationszunahme bis zum Eintritt des Gleichgewichts statt. Tritt dieser letztere Fall beim Chromisalz ein, so muß zunächst für das violette Salz annähernd Sättigungsgleichgewicht eintreten, dann wird ein Teil desselben durch Umwandlung in das grüne beseitigt, so daß wieder Lsg. stattfindet, u. so fort, bis das Endgleichgewicht zwischen violetter und grünem Salz erreicht ist.

Lösungsverss. bei 30 u. 40° zeigen, daß nach 6—10 Stunden noch kein Gleichgewicht eingetreten ist, die Konzentration nimmt vielmehr allmählich bis zu einem Endwerte zu. Das nach den Beobachtungen gezeichnete Diagramm des Originals lehrt, daß nach 300 Stunden bei 30° mit 15,73—16,03 g $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ in 100 g Lsg. u. nach 220 Stunden bei 40° mit 24,5—24,8 g das Gleichgewicht erreicht wird. Auch bei 0° läßt sich eine geringe Zunahme der Löslichkeit feststellen und damit die Umwandlung der violetten Form in die grüne. Nach schätzungsweiser Berechnung sind bei 30° 33%, bei 40° 37,5% der grünen Form gel.

Nach diesem Verhalten sind die Lsgg. des NH_4 -Chromalauns den pseudo-binären Systemen zuzurechnen, deren Theorie von BAKHUIS - ROOZEBOOM u. ATEN (Z. f. physik. Ch. 53. 449; C. 1905. II. 1653) entwickelt worden ist. Beim Eisenalaun hat sich ein ähnliches Verhalten bisher nicht nachweisen lassen.

2. Gleichgewichte in Ammoniumchromalaunlsgg. Da die Löslichkeitsverss. nur rohe Werte für das Gleichgewicht gegeben hatten, so benutzte Vf. noch die Leitfähigkeit zur Feststellung dieses Verhältnisses u. fand, daß in einer Lsg. von 3,80 g Chromalaun in 100 g im Gleichgewicht bei 40° 48%, bei 55° 61% grüner Alaun vorhanden sind. Weitere Verss. mit verd. Lsgg. ergaben, daß zuerst der relative Gehalt an grünem Alaun mit der Verdünnung abnimmt, um dann wieder zu steigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3738—48. 10/11. [25/10.] 1906. Berlin N. Wissensch.-Chem. Lab.)

MEUSSER.

B. M. Margosches, *Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats*. II. Mitteilung (vgl. Z. f. anorg. Ch. 41. 68—84; C. 1904. II. 940). Über das Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure sind einander widersprechende Ansichten von verschiedenen Autoren ausgesprochen worden. Vf. stellte fest, daß diese Verb. in Essigsäure praktisch als unl. bezeichnet werden kann, während eine mit W. verd. Essigsäure je nach der Konzentration (Dissoziation) eine größere oder geringere Menge des Monochromats in Lsg. bringt. Feuchtes AgCrO_4 ist leichter l. als trockenes, die grünschwarze Modifikation zeigt erst bei langer Einwirkungsdauer der S. das gleiche Verhalten.

Hiernach ist der Nachweis des Chromations als AgCrO_4 in Essigsäurelsg., wie er von TREADWELL empfohlen wurde, nicht einwandfrei.

Wenn man rotes AgCrO_4 in essigsaurer Lsg. eindampft, so erhält man die grünschwarze Form krystallinisch. (Z. f. anorg. Ch. 51. 231—35. 13/11. [18/9.] 1906. Brünn. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.)

MEUSSER.

Gregory Paul Baxter und Murray Arnold Hines, *Revision des Atomgewichts von Mangan*. Als Ausgangsmaterial für die At.-Gew.-Best. dienten 4 verschiedene Proben *Manganbromid* und zwei Proben *Manganchlorid*. Für einen Teil derselben wurde mehrfach umkrystallisiertes KMnO_4 , in W. gel., mit SO_2 (aus Cu und konz. H_2SO_4) reduziert, Mn durch alkal. Ammoniumcarbonatlag. gefällt, der sulfatfrei gewaschene Nd. in Cl_2 -freier HNO_3 gel., das $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ mehrfach umkrystallisiert, wieder als Carbonat gefällt, letzteres in Quarzgefäßen in HBr gel. und das MnBr_2 (nach Vertreiben des Br_2 durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder im elektrischen Ofen auf 200°) mehrfach umkrystallisiert und zentrifugiert und schließlich über KOH im Vakuum getrocknet. Ähnlich wurde MnCl_2 hergestellt. Für andere Proben wurde käuflicher Braunstein, in HCl gel., oder Legg. von reinem MnSO_4 durch Einleiten von H_2S (bei MnSO_4 unter wiederholtem Zusatz geringer Mengen NH_3), und darauf durch Füllen mit etwas NaOH , resp. KOH von Verunreinigungen befreit, dann das Mn mit Ammoniumcarbonat gefällt und wie oben in MnBr_2 übergeführt.

Zur Fällung des Halogens dienten 5 verschiedene, bereits bei anderen At.-Gew.-Best. verwendete Ag.-Proben. Die Analysenmethode schloß sich im wesentlichen der früher zur Unters. anderer Metallhalogenverb. verwendeten an. Für die Vakuumkorrekturen an den Gewichten wurden die D.D.²⁵. (MnBr_2 , 4,385, MnCl_2 , 2,977) bestimmt.

Die Übereinstimmung der einzelnen Analysen untereinander war gut; die Berechnung des Verhältnisses zwischen dem verwendeten Ag und dem bei der Analyse daraus erhaltenen Halogenid bot ein ausgezeichnetes Kontrollmittel. Das gefundene At.-Gew. des Mn (54,96, bezogen auf Ag = 107,930) ist in so guter Übereinstimmung mit den früheren At.-Geww., daß das von der internationalen At.-Gew.-Kommission aufgestellte At.-Gew. 55,0 nicht geändert zu werden braucht, bevor das Verhältnis von O zu Ag mit größerer Genauigkeit bestimmt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1560—80. Nov. [2/8.] 1906; Z. f. anorg. Ch. 51. 202—22. 13/11. [5/11.] 1906. Cambridge (Mass.) Chem. Lab. of HARVARD College.) GROSCHUFF.

G. Arrivant, *Über die reinen Wolfram-Manganlegierungen und über die Darstellung von Wolfram*. Es lassen sich mit verhältnismäßig geringen Mengen Substanz reine Wolfram-Manganlegierungen mit einem W-Gehalt bis zu 60% darstellen, wenn man den Oxyden dieser beiden Metalle Wolframsäureanhydrid und Mangandioxyd in geeignetem Verhältnis zusetzt und die M. mit Hilfe von Aluminiumpulver zusammenschmilzt. Wolframarme Legierungen (bis zu 25% W) können auch durch Zusammenschmelzen der pulverisierten Metalle im H-Strom im SCHLÖSSINGschen Ofen erhalten werden. Diese Legierungen sind stahlgraue, harte, brüchige, nicht magnetische MM., die sich an der Luft allmählich mit einer braunen Schicht von Manganoxyd überziehen und in konz. sd. H_2SO_4 besser noch in schm. Disulfaten völlig l. sind. Die verd. Säuren, wie Essigsäure, HCl , HNO_3 und H_2SO_4 , greifen die Legierungen selbst in der Kälte lebhaft an, lösen aber nur das Mn heraus, so daß auf diese Weise leicht reines Wolfram gewonnen werden kann. Ein Gemisch von 360 g Mn_2O_3 , 100 g WO_3 , 40 g MnO_2 , 100 g WO_3 , und 150 g Al lieferte z. B. 250 g einer schlackenfreien Wolfram-Manganlegierung mit 45% W; nach größtem Zerkleinern der M. und Erschöpfen derselben mit HCl hinterblieben 110 g 99,35%ig. W in Form eines stahlgrauen, schweren Metallpulvers, D^o. 15,28, mit allen Eigenschaften des metallischen Wolframs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 594—96. [22/10.* 1906].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

R. Trechcinski, Über die elektrolytische Darstellung des Chloroforms. Dem Vf. ist die Darst. des *Chloroforms* u. *Bromoforms* durch Elektrolyse von wässerig-alkoh. Legg. von Calciumchlorid und -bromid gelungen. Er benutzte hierzu kleinere und größere, eigens für diesen Zweck zusammengestellte Apparate: In ein dickwandiges, 800 ccm fassendes Becherglas wird ein zweites kleineres, mit dem Boden nach oben, hineingestellt. In dieses führen die zwei Platinelektroden. Eine knieförmig gebogene Röhre führt aus dem inneren Gefäß die Gase u. Chloroformdämpfe in besondere Absorptionsgefäße. In besonderen Reihen von Verss. werden die günstigsten Ausbeuten durch Variierung der in Betracht kommenden Faktoren ermittelt. Der Einfluß der Konzentration des CaCl_2 u. des A., der Temperatur u. der Stromdichte wird festgestellt. — Die Ausbeute erhöht sich, wenn man durch den bereits verwendeten Elektrolyten, nach Hinzufügung von A., aufs neue den Strom sendet. — Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 734—40. 2/11. 1906. [1905]. St. Petersburg. Chem. Lab. des Elektrotechn. Inst.)

LUTZ.

John Holmes, Beiträge zur Theorie der Lösungen. I. Die Natur des Molekularzustandes in wässrigen Mischungen der niederen Alkohole und der Fettsäuren. II. Molekulare Komplexbildung in flüssigem Zustande. III. Theorie der Nichtmischbarkeit von Flüssigkeiten. Vf. hat die D.D. von Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit Äthyl- und *n*-Propylalkohol, ferner von Pyridin mit W. und Äthylalkohol bestimmt. Aus den Volumenänderungen solcher Mischungen schließt er, daß der Wirkungskreis einer Molekel eine veränderliche Funktion des Molekularvolumens ist. Hierauf wird eine Theorie der Nichtmischbarkeit entwickelt, die auf dem verschiedenen Grade der Abstofsung von Flüssigkeitsmolekeln basiert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 272—73. 12/11. [1/11.*] 1906.)

SACKUR.

F. M. Jaeger, Über die Estersalze fetter Säuren mit Cholesterin und Phytosterin und über die flüssigen anisotropen Phasen der Cholesterinderivate. Der F. von Phytosterin, das aus Rübenöl gewonnen werden kann, steigt beim Zusatz einer kleinen Menge Cholesterin. Diese vor mehreren Jahren vom Vf. gemachte Beobachtung glaubt er heute trotz des Unterschiedes in der kristallographischen Symmetrie der beiden Komponenten mit einer B. von Mischkristallen in allen Verhältnissen erklären zu dürfen. Veranlaßt auch durch eine Arbeit von BÖMER und WINTER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 1901. 865. 1070; C. 1901. II. 1043) hat Vf. sich die Aufgabe gestellt, den zu erwartenden Einfluß der Einführung von Radikalen fetter Säuren in das Cholesterinmolekül auf das Phänomen anisotroper fl. Phasen zu untersuchen und hält es a priori für wahrscheinlich, daß die Zahl der C-Atome in den Radikalen der fetten Säuren und nicht weniger auch die Natur ihrer Bindungen Unterschiede bedingen.

Zur Synthese der Estersalze geht Vf. vom Cholesterin aus, das nach Umkristallisieren aus absolutem A. bei 149,2° schm., und vom Phytosterin, das aus Calabarfett hergestellt wird und mehrfach aus Ä. und absol. A. umkristallisiert bei 137° schmilzt, sich nach Beendigung vorliegender Arbeit aber in einer Unters. durch A. WINDAUS, Freiburg i/B., als ein Gemisch von ca. 90% α -Phytosterin, F. 136°, identisch mit dem Sitosterin des Weizens u. des Roggens, und 10% β -Phytosterin, F. 170°, erweist. U. Mk. sind diese beiden isomorphen Phytosterine nicht zu unterscheiden. Geschmolzenes Phytosterin erstarrt wieder unter B. grober, farbloser Sphärolithe, die sich eng aneinander anschließen u. sich zwischen gekreuzten Nicols

einachsrig erweisen. Cholesterin dagegen zieht sich zu getrennten Tropfen zusammen, die mit blätterigen Rändern erstarren und gewöhnlich nur das Weiß höherer Ordnung zeigen.

Die Acetate, Propionate, Butyrate u. Isobutyrate lassen sich durch 2—3-stünd. Kochen beider Alkohole mit den Anhydriden der entsprechenden Säuren am Rückfluschkühler unter Verwendung einer möglichst kleinen Flamme darstellen, die Formiate, Valerate, Isovalerate beider Alkohole und das Caproat, Caprylat u. Caprat des Cholesterins durch 6-stünd. Erhitzen. Die Krystalle der Cholesterinestersalze sind größer als die der Phytosterinsalze und bilden sich leichter. Das Cholesterincaprat bildet nach 001 abgeplattete, in der b-Achse gestreckte monokline Nadelchen mit den Flächen 100 und $\bar{1}01$, $\beta = 88-89^\circ$, $(100 : \bar{1}01) = \text{ca. } 20^\circ$. Ebene der optischen Achse ist 010. Es besteht geneigte Dispersion, $\rho > \nu$ um die erste Bisectrix. Charakter der Doppelbrechung negativ. Auf 001 beobachtet man eine der optischen Achsen am Rande des Gesichtsfeldes. Genaue Messung der Krystalle ist infolge seitlicher Verkrümmungen unmöglich. Alle Estersalze des Cholesterins werden an die Luft und dem Licht mehr oder minder tief gelb, die des Phytosterins bleiben farblos. In der nachfolgenden Tabelle der Estersalze des Cholesterins ist t_1 die Temperatur, bei der der feste Körper in die flüssige anisotrope Phase übergeht, t_2 die, bei der die fl. anisotrope Phase isotrop wird, und t_3 die, bei der die feste Phase in die fl. isotrope Phase übergeht. In den beiden letzten Kolonnen finden sich die von BÖMER gefundenen entsprechenden Werte. Die unter t_3 in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen entsprechen solchen fl. anisotropen Phasen, die sich mit Beziehung auf die isotropen Phasen als labil erwiesen. Alle Temperaturen sind bestimmt, wenn das Thermometer in die geschmolzene Masse tauchte.

Name des Cholesterinderivats	t_1	t_2	t_3	nach BÖMER	
Formiat	—	[ca. 90°]	$96,5^\circ$	—	96°
Acetat	—	[$80-90^\circ$]	$112,8^\circ$	—	$113,5^\circ$
Propionat	$93,0^\circ$	$107,2^\circ$	—	96°	111°
Butyrat (normal)	$96,4^\circ$	$107,3^\circ$	—	96°	108°
Isobutyrat	—	—	$126,5^\circ$	—	—
Valerat (normal)	$91,8^\circ$	$99,2^\circ$	—	—	—
Isovalerat	—	[ca. 109°]	$110,6^\circ$	—	—
Caproat	$91,2^\circ$	$100,1^\circ$	—	—	—
Caprylat	—	[ca. 101°]	$106,4^\circ$	—	—
Caprat	$82,2^\circ$	$90,6^\circ$	—	—	—
Benzoat	$145,5^\circ$	$178,5^\circ$	—	146°	$178,5^\circ$
Phthalat	—	—	—	—	$182,5^\circ$
Cinnamylat	—	—	149°	—	—

Deutlicher noch als durch das Thermometer zeigten sich die Übergänge aus der festen Phase in die anisotrope fl. oder aus der isotropen fl. in die feste Phase an den sich ändernden Farben besonders an der Wand des Reagensglases u. am schönsten bei dem Butyrat, Valerat, Caproat und Caprat. Im übrigen verweist Vf. zur Erklärung der Erscheinungen auf die Beobachtungen LEHMANNs über fl. Krystalle u. berichtet, daß LEHMANN (Physikalische Ztschr. 7. 393. 578; Z. f. physik. Ch. 56. 750; C. 1906. II. 858. 1599) hat feststellen können, daß alle Äthersalze des Cholesterins sogar 3 fl. Phasen haben. Erwähnt muß auch werden, daß sich damit die Zahl der Umwandlungstemperaturen auf 6 erhöht, wiewohl es noch nicht gelungen ist, sie alle zu bestimmen. Valerat u. Isovalerat des Cholesterins haben je zwei heteromorphe feste Phasen, Formiat sogar drei. Wenn das Auftreten einer anisotropen Phase bei Substanzen wie dem Isobutyrat in so kurzer Zeit erfolgt,

dafs es nicht beobachtbar wird, so ist das nicht Folge einer Verunreinigung, sondern liegt in einer konstitutiven Eigenschaft der Verbindung.

Die entsprechenden Estersalze des Phytosterins aus Calabarfett krystallisieren in Sphärolithen und zeigen keine anisotropen fl. Phasen. $F = t_s$ ist für das Formiat 110° , Acetat $129,1^\circ$, Propionat $105,5^\circ$, n. Butyrat $91,2^\circ$, Isobutytrat 117° , n. Valerat 67° (nach dem Wiedererstarren $t_s' = 30^\circ$), Isovalerat $100,1^\circ$. Die Erniedrigung des F. mit Erhöhung des Molekulargewichts der S. nimmt hier rascher zu als bei den Cholesterinderivaten und regelmässiger. Vf. meint, dafs alle die Estersalze dimorph sind, und stützt sich dabei in erster Linie auf Beobachtungen LEHMANNs am Formiat. Um in einem Gemisch von Cholesterin und Phytosterin die Mengen der einzelnen Komponenten bestimmen zu können, hat Vf. die F.-Kurve des Cholesterinacetats bei steigendem Phytosterinacetatsatz (Fig. 1) konstruiert. Die Kon-

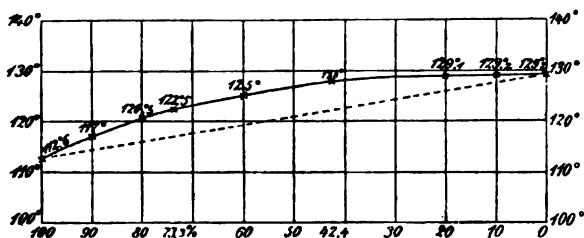
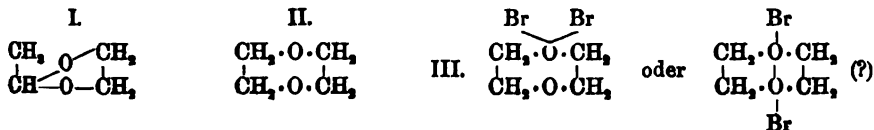


Fig. 1.

struktion einer ähnlichen Kurve für die übrigen Estersalze gelang bis jetzt nicht, vielleicht infolge einer teilweisen Mischbarkeit der entsprechenden Derivate. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 334—51. Oktober. [1/5.] 1906. Zaandam). LEIMBACH.

A. Faworski, Über den Diäthylenäther, den einfachen Äther des Äthylenglykols. Zur Frage der Umwandlung des Äthylenglykols in Acetaldehyd. Über den Mechanismus der Umlagerung von α -Glykolen in Aldehyde unter dem Einfluß von SS. haben BÄYER u. ERLÉNMEYER einerseits u. KRASSUSKI andererseits gewisse Vorstellungen geschaffen. Jene nehmen ungesättigte Alkohole, der russische Forscher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34. 554; C. 1902. II. 1095) α -Oxyde als Zwischenprodd. an. Diese Vorstellungen leiden an dem Nachteil, dafs man die Zwischenprodd. bei den Rkk. bisher nicht beobachtet hat. Die Abhandlung des Vf. soll nun diese Lücke ausfüllen u. experimentelle Daten beibringen, welche einen Schluß auf die Art der Umwandlung der α -Glykole in Aldehyde u. Ketone und auf den Charakter der Zwischenprodd. gestatten.

Destilliert man Äthylenglykol mit (4%) konz. H_2SO_4 , so erhält man Acetaldehyd, das Acetal des Glykols (I) u. als Hauptprod. Diäthylenäther (II), das Dioxyäthylen von WÜRZ (Ann. Chim. Phys. [3] 69. 323),

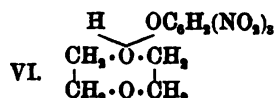
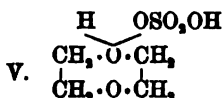
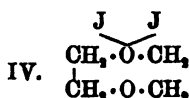


eine Verb., welche bereits LORENZO (Ann. Chim. Phys. [3] 67. 288) durch Erhitzen von Äthylglykol mit Äthylenbromid dargestellt hatte. Die Darst. des Diäthylenäthers aus Äthylenglykol und Schwefelsäure verläuft analog derjenigen der Äther

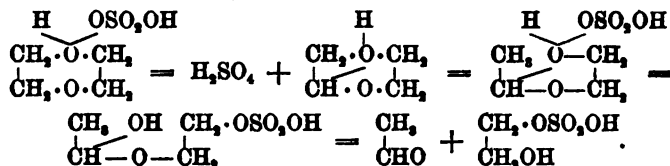
einwertiger Alkohole. In erster Phase entstehen Ätherschwefelsäuren, welche dann weiter den Ä. liefern. Die Äthernatur des Prod. aus Äthylenglykol wird durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure nachgewiesen; es entsteht Äthylenbromid. Der Diäthylenäther zeigt dieselben Eigenschaften, wie das Dioxyäthylen von WÜRTZ: Kp. 100—101°; F. 9,5°; $D_{17,5}^{20}$ 1,03654; DD. = 44,3; mit Brom erhält man ebenfalls eine Verbindung $C_4H_8O_2Br_2$ (III) vom F. 66° als rubinrote Prismen. Derartige Verbb. vom Oxoniumtypus erhält man nach dem Vf. auch bei der Einw. von Jod, H_2SO_4 , Pikrinsäure auf den Diäthylenäther. Mit Jod entsteht das Produkt $C_4H_8O_2J_2$ (IV), wenn man zur Lsg. des Diäthylenäthers in Ä. die entsprechende M. Jod hinzugibt und den Ä. freiwillig verdunsten läßt; granatfarbene Prismen vom F. +84°; verwittern beim Stehen an der Luft; l. in Bal. u. Chlf. durch W. wird die Verb. zers.

Konz. H_2SO_4 u. Diäthylenäther liefern die Verbindung $C_4H_8O_2 \cdot H_2SO_4$ (V.) vom F. 101°; hygroskopische, krystallinische M. W. zersetzt in die Bestandteile. — Aus Pikrinsäure u. Diäthylenäther erhält man in äther. Lsg. die Verbindung $C_4H_8O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ (VI); schwachgelbe Krystalle vom F. 66°.

Nimmt man an Stelle von H_2SO_4 Zinkchlorid zur Einw. auf Äthylenglykol, so erhält man qualitativ die gleichen Prodd. Quantitative Unterschiede in den Ausbeuten sind zu bemerken, indem weniger Diäthylenäther u. mehr harzartige Prodd. entstehen, als im ersten Fall.

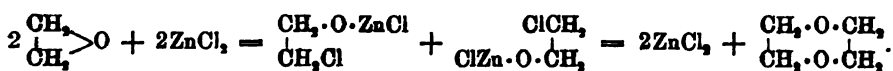


Der Diäthylenäther erscheint als Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Äthylenglykol in Aldehyd, denn beim Destillieren mit etwas H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ liefert er ebenso wie Äthylenglykol Acetaldehyd; andererseits aber entsteht er bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Äthylenglykol. — Die B. des Diäthylenäthers aus Äthylenglykol fand bereits in vorstehendem ihre Erklärung; der Diäthylenäther gibt mit H_2SO_4 eine Oxoniumverb., welche stufenweise über das Acetal in Acetaldehyd, das Endprodukt, übergeht:



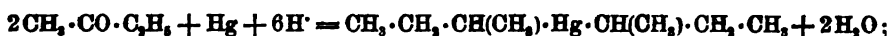
Der Schwefelsäureester des Glykols liefert von neuem Diäthylenäther, dieser das Oxoniumderivat u. sofort. — Es ist nun wahrscheinlich, daß auch die anderen Glykole beim Übergang in Aldehyde oder Ketone denselben Rkk. unterliegen, dieselben Zwischenprodd. zeigen; für den Propylenglykol konnte das bereits in Vorvers. vom Vf. nachgewiesen werden.

Die Ansicht von KRASSUSKI (l. c.), daß die Umwandlung der α -Glykole in Aldehyde u. Ketone unter dem Einfluß von $ZnCl_2$ über die α -Oxyde als Zwischenprodd. vor sich gehen, hält der Vf. für unbewiesen und unwahrscheinlich. — Bei der Einw. von $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 auf Äthylenoxyd entsteht ebenso, wie bei Verwendung von Äthylenglykol, Diäthylenäther neben dem Acetal des Glykols. Die von KRASSUSKI als Paraldehyd (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34. 544; C. 1902. II. 1095) bezeichnete Verb., welche hierbei entstehen sollte, ist Diäthylenäther. — Die Umwandlung der α -Oxyde in den Diäthylenäther durch $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 kann durch das folgende Schema veranschaulicht werden:



Aus dem Diäthylenäther entsteht alsdann, wie oben beschrieben, unter dem Einfluß derselben Reagenzien Acetaldehyd. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 741 bis 755. 3/11. 1906. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Julius Tafel, *Eine merkwürdige Bildungsweise von Quecksilberalkylen*. Löst man bei der elektrolytischen Reduktion des Acetons in schwefelsaurer Lösung an Quecksilberkathoden (TAFEL, SCHMITZ, Z. f. Elektrochemie 8. 287; C. 1902. I. 1389) die Temperatur nicht über 15° steigen, so erhält man Isopropylalkohol neben nur kleinen Mengen quecksilberhaltiger Nebenprodd. Bei Anwendung größerer Quantitäten Keton, sowie bei Erhöhung der Temperatur auf 40–60° können sich, wie Verss. mit dem Methyläthylketon zeigten, diese metallorganischen Verb. jedoch fast ausschließlich bilden, während gleichzeitig nur wenig des sekundären A. entsteht. — Führt man die Rk. unter den letzteren, vom Vf. genau mitgeteilten Bedingungen aus, so entspricht der Hauptvorgang der Gleichung:



neben dem so gewonnenen Quecksilberdi-sec.-butyl, finden sich in dem Prod. kleinere Mengen sec. Butylalkohol und einer sehr zers. zweiten Kohlenstoffquecksilberverb., die als gelber Rückstand hinterbleibt, wenn man das Butylderivat bei einem nur 0,1–0,3 mm betragenden Druck abdest. — Bei der Verwendung von Bleikathoden scheint der Verlauf der Elektrolyse ein ähnlicher zu sein, wie beim Quecksilber: Die Kathode überzog sich mit geringen Mengen eines braunroten Öles, das sich in seiner Ä.-Lsg. rasch unter Abscheidung eines weißen, bleihaltigen Nd. zers. — Durch diese Verss. ist erwiesen, daß größere Bruchteile des Kathodenmaterials entgegen der Richtung des positiven Stromes aus der Kathode heraustreten u. sich als elektrisch-neutrale Atome chemisch betätigen können. — Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß derartiges unter Umständen primär z. B. auch bei der Reduktion von Nitrokörpern in salzsaurer Lsg. an Zinnkathoden stattfinden kann, u. daß die entstandenen Metallverb. erst sekundär wieder unter B. von Metallionen zers. werden.

Durch eine Reihe von Verss. über den Einfluß der Temperatur, der H₂SO₄-Konzentration u. der Versuchsdauer auf die Menge des aus dem Methyläthylketon zu erhaltenden Quecksilberdi-sec.-butyls stellte Vf. fest, daß eine Temperatur von etwa 50° als Optimum für die Rk. zu bezeichnen ist; auf die gleiche Strommenge bezogen, blieb die Rohausbeute von der Stromdichte u. der Säurekonzentration ziemlich unabhängig; eine allzulange Ausdehnung des Vers. scheint dagegen der Ausbeute schädlich zu sein. Unter günstigen Bedingungen lieferten 5 g Keton bis zu 6 g der rohen Hg-Verb. — Als Kathodenraum diente ein Glasbecher, der in einem mit 40° warmem Wasser gefüllten Überlaufgefäß stand, dessen Temperatur durch Nachströmenlassen von k. W. etwa auf der gleichen Höhe erhalten wurde. Der Boden des Gefäßes war etwa 1 cm hoch mit Hg bedeckt; darüber wurden 30 g Keton + 300 ccm 30%ig. H₂SO₄ geschichtet. Als Anodenfl. diente 20%ig. H₂SO₄. Bei 25 Amp. u. 45–50° betrug die Klemmenspannung ca. 7,7, bezw. bei einem zweiten Versuch 7,8–8,4 Volt. — Nach 2-stdg. Gang der Elektrolyse hatten sich über dem Hg etwa 40 g Öl abgeschieden, das mit Na₂SO₄ getrocknet u. dann im fast absol. Vakuum aus einem 80° w. Bade fraktioniert wurde. — Für seine Verss. änderte Vf. den von E. FISCHER und HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2160; C. 1902. II. 256) beschriebenen Vakuumdestillierapp. in der Weise ab, daß er zwischen die Vorlage und den vierteiligen Hahnstern ein T-Rohr einschaltete, dessen mit besonderem Hahn versehene

Abscheidung zu einem halb mit ausgeglühter Holzkohle gefüllten, in fl. Luft getauchten Rundkolben führte (vgl. WOHL, LOSANTSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4149; C. 1906. I. 425). Unter diesen Bedingungen ging der größte Teil des Öles bei 46° über; zurückblieben etwa 30% des Rohprod. als gelbes Liquidum, das sich bei 90° lebhaft u. unter Abscheidung von viel Hg zers. — Das Quecksilberdi-*sec.*-butyl (K_{P15}. 91—93° unter geringer Zers.) reagiert in äther. Lsg. mit Jod unter B. von *sec.* Butylquecksilberjodid u. *sec.* Butyljodid:



Das Hg-Derivat schied sich beim Verdunsten des Ä. in schönen, weißen Kristallen ab, die sich aber bald gelb färbten u. zers.; das durch Dest. des Rk.-Prod. im Vakuum isolierte Butyljodid zeigte den K_{P748}. 118—119° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3626—31. 10/11. [9/10.] 1906. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. D. Maurenbrecher, Über die Diphenylhydrazone einer Reihe von Aldehyden. Bei der Zers. von aus Kakaobohnen erhaltenem Arabinosediphenylhydrason mit Formaldehyd wurde ein krystallinisch erstarrendes Öl erhalten, das als *Formaldehyddiphenylhydrason*, Tafeln aus A., F. 34,5—35°, identifiziert wurde. Ferner wurden durch Zusammenbringen der Komponenten dargestellt: *Acetaldehyddiphenylhydrason*, Täfelchen aus verd. A., F. 59—60°, *Propylaldehyddiphenylhydrason*, Nadeln aus verd. A., F. 20—21°, *Butylaldehyddiphenylhydrason*, nicht erstarrendes Öl, *Isobutylaldehyddiphenylhydrason*, Täfelchen aus verd. A., F. 30—30,5°, *Isovaleraldehyddiphenylhydrason*, Täfelchen oder Prismen aus verd. A., F. 36—36,5°, *o-Toluylaldehyddiphenylhydrason*, Nadeln, F. 103—104°, *m-Toluylaldehyddiphenylhydrason*, blasgelbe Tafeln, ll. in verd. A., F. 74—75°, *p-Toluylaldehyddiphenylhydrason*, Nadeln, swl. in 50%ig. A., F. 83—84°, *Zimtaldehyddiphenylhydrason*, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 135—136°, *Cuminoldiphenylhydrason*, hellgelbe Nadeln, F. 78,5—79,5°, *m-Oxybensaldehyddiphenylhydrason*, gelbliche Nadeln aus 50%ig. A., F. 118—119°, *Vanillin-diphenylhydrason*, violette Nadeln, F. 130—131°, *Piperonaldiphenylhydrason*, schwach gelbe Tafeln, F. 134—135°. (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1906. 1046—47. Nov.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3583—87. 10/11. [9/10.] 1906.) MACH.

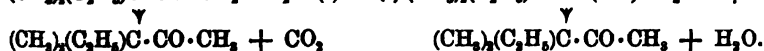
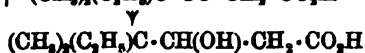
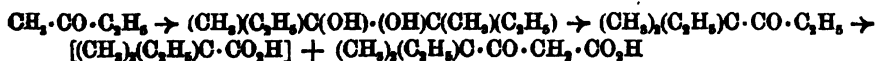
C. Harries und Hermann Krütfeld, Über Umwandlungsprodukte des Succindialdehyds. Der Succindialdehyd (HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1183; C. 1902. I. 1010) wird zweckmäßig aus Pyrrol durch Salpetrigsäuregas dargestellt. Um Explosionen beim Eindampfen der mit CaCO₃ neutralisierten Lsg. zu verhindern, muß das Einleiten der nitrosen Gase nach erfolgter Lsg. des Succindialdioxims so lange fortgesetzt werden, als noch weisse Blasen von Stickstoffoxydul gebildet werden. Bei zu langer Dauer des Einleitens scheidet sich *Bernsteinsäure* ab. — Aus Succindialdehyd, salzsaurem Semicarbacid und K-Acetat in wss. Lsg. entsteht das *Succindialdehyddisemicarbason* (—CH₂·CH : N·NH·CO·NH₂), sechsseitige Prismen aus h. W., F. 188°; 1 g l. sich in 3—4 g sd. W., ll. in Methylalkohol; l. in A.; krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser. — Das aus den Komponenten in verdünnter Essigsäure gewonnene *Succindialdehyd-bis-methylphenylhydrason*, C₁₅H₁₅N₄, krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 96°; ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; die Lsg. in konz. HCl oder Eg. färbt sich beim Erwärmen rot; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkalien. — *bis-Diphenylhydrason*, C₂₀H₁₅N₄, Nadelbüschel, F. 120°, wl. in den gewöhnlichen Solvenzien, unl. in W.; die Lsg. in konz. HCl färbt sich beim Erwärmen rot; die rote Färbung der Lsg. in k. konz. H₂SO₄ geht schnell in schmutzige graublau über. — Das *bis-Nitrophenylhydrason*, C₁₆H₁₀O₄N₄, wird auch aus sehr verd. Lsg. des Aldehyds durch essigsaures Nitrophenylhydrasin gefällt; goldgelbe Nadeln aus absol. A., F. 185°; unl. in W.; ll. in A., Methylalkohol

und Eg., krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser. — Aus Succindialdehyd und o-Phenylendiamin in Ggw. von K-Acetat erhält man die Verb. $C_{10}H_{10}N_2 + H_2O$ als gelben amorphen Nd. von schwach basischen Eigenschaften; schm. kystallwasserhaltig bei ca. 150°, wasserfrei bei ca. 177° (unscharf); ll. in Bzl., Chlf., wl.

$C_6H_5 \begin{cases} \text{N:CH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{N:CH}\cdot\text{CH}_2 \end{cases}$ in absol. A., Methylalkohol, unl. in W., A., PAe. und Lg. — Das wasserfreie Prod. entsteht sofort, wenn man zu der wss. Lsg. des Aldehyds zuerst K-Acetat und dann salzsaures o-Phenylendiamin hinzugibt; es hat vielleicht die Zus. obenstehender Formel.

Durch direkte Belichtung eines Gemisches von Succintetramethylacetat, 2 Mol. Brom und $CaCO_3$ entsteht das *Dibromsuccindialdehydtetramethylacetat*, $CH(O\cdot CH_3)_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$; Öl, ll. in A. und Ä., unl. in W.; zers. sich auch beim Erwärmen im Vakuum unter HBr-Entw.; ist einige Zeit haltbar. — Aus Succindialdehyd und 2 Mol. Brom in Chlf.-Lsg. erhält man in Ggw. von $CaCO_3$ bei direkter Belichtung den *Dibromsuccindialdehyd*, $CHO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHO$, als sähfl., gelbliches Öl, das FEHLINGSche Lsg. in der Kälte reduziert. Durch Lösen in Eg. unter schwachem Erwärmen und Fällen der erkalteten Lsg. mit W. wird die sähfl. Modifikation in die feste monomolekulare Form übergeführt; undeutlich krystallinischer Nd., wird beim Erwärmen wieder sähfl., sintert von 50° an, schm. unscharf bei 75°, ll. in Eg., Methylalkohol, A., Chlf., Ä., Bzl., unl. in W. und PAe.; spaltet mit Phenylhydrazin HBr ab und gibt schwer trennbare Gemische von Phenylhydrazonen. — Bei der Dest. des Dibromsuccindialdehyds unter 15 mm Druck geht der *Bromfumaraldehyd*, $CHO\cdot CBr\cdot CH\cdot CHO$, bei 120–130° über; sähfl. Öl, Kp_{15} ca. 130°, ll. in Chlf., A., Ä., wl. in W.; riecht stechend; färbt sich schnell braun; reduziert FEHLINGSche Lsg. und entfärbt Brom in Eg. — Sein *Tetraacetat* ist ein farbloses, schweres Öl vom Kp_{15} 110–120°; riecht acetalartig, reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. und ist gut haltbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3670–77. 10/11. [18/10.] 1906. Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

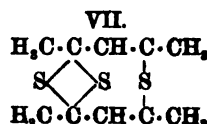
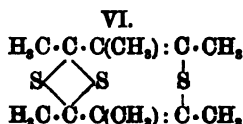
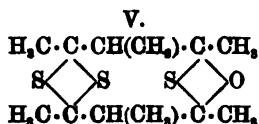
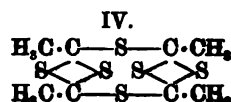
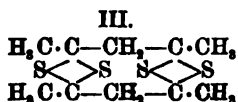
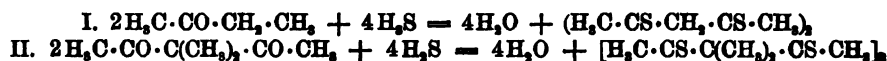
Berta Braun und Hans Kittel, *Untersuchungen über das Pinakolin aus dem Pinakon des Methyläthylketons*. Die Vff. untersuchten, ob homologe Milchsäuren bei Behandlung mit 90%ig. H_2SO_4 die entsprechenden Aldehyde oder Ketone lieferten (vgl. GLÜCKSMANN, Monatshefte f. Chemie 12. 356; C. 91. II. 796 und SCHINDLER, Monatshefte f. Chemie 13. 647; C. 92. II. 571). Sie reduzierten Methyläthylketon zum Pinakon, erhielten daraus mit verd. H_2SO_4 in Bestätigung von LAWRIHOWITSCH und HERESCHMANN das Pinakolin $(CH_3)_2(C_2H_5)C\cdot CO\cdot C_2H_5$, oxydierten dieses mit $KMnO_4$ und $NaOH$, erhielten so Essigsäure, Dimethyläthylessigsäure u. γ -Dimethyläthylacetessigsäure u. reduzierten letztere mittels Na-Amalgam zu γ -Dimethyläthyl- β -oxybuttersäure. Mit 90%ig. H_2SO_4 entsteht aus ihr wahrscheinlich das Keton $(CH_3)_2(C_2H_5)C\cdot CO\cdot CH_3$.



Experimenteller Teil. *Methyläthylketon* gibt für sich oder gelöst in Äther mit Na und Pottaschelsg. sekundären Butylalkohol, *Methyläthylpinakon* (Krystalle,

F. 49^a, Kp. 200—205°) u. eine phoronartige Verb. $C_{11}H_{20}O$ (Formel nebenstehend); schwach gelbliche, ölige Fl.; addiert 4 Atome Br. — *Oxim*; dickfl. Substanz, Kp. etwa 260°. — *Pinakolin* $C_6H_{10}O$; Kp. 148—154°. — γ -*Dimethyläthylacetoessigsäure*, 3,8-*Dimethylhexan-(4)-on-5-säure*, $C_8H_{14}O_3$; farblose, allmählich braun werdende Fl., Kp.₁₂ 110°; mit Wasserdampf nicht flüchtig. — $C_8H_{14}O_3$ Ag. Nadeln. — γ -*Dimethyläthyl- β -oxybuttersäure*, $C_8H_{16}O_3$; Plättchen (aus Ä.), F. 82° (aus W.), swl. in k. W. — $(C_8H_{14}O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$; weisse, krystallinische Masse. — $C_8H_{14}O_3$ Ag; weisses, krystallinisches Pulver. — *Dimethyläthylacetoessigsäure*, $C_8H_{14}O_3$; Kp. 185—190°; mit Wasserdampf flüchtig. — $(C_8H_{14}O_3)_2Ca$; enthält 7 Mol. H_2O , die es bei 150° verliert. (Monatshefte f. Chemie 27. 803—20. 31/10. [21/6.*] 1906. Wien. Univ.-Lab. v. AD. LIEBEN.) BLOCH.

Emil Fromm u. Paul Ziersch, *Über Thioderivate der Ketone*. (III. Mitteilung.) Vgl. BAUMANN, FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2592; 23. 895; C. 89. II. 969; 95. I. 1168. Die Lehre von der Lagerung der Atome im Raume ist bisher in allen Punkten durch die Trithioaldehyde bestätigt, bei den Trithioketonen fehlt es dagegen an einer beweiskräftigen Bestätigung dieser Lehre. Die Vff. haben die *Einw. von H_2S auf die 1,3-Diketone* ausgedehnt. Diese Diketone addieren, im Gegensatz zu Aldehyden, H_2S ebensowenig wie Monoketone, werden aber in Ggw. von gasförmiger HCl glatt in Thioderivate übergeführt. Zum Unterschied von den tripolymeren Derivaten aus Monoketonen sind diese Thioderivate dipolymer. Aus Acetylaceton, resp. Dimethylaceton entstehen so Verbh., welche die Vff. *Duploacetylaceton-*, resp. *Duplodimethylacetylaceton-tetrasulfid* benennen, und welche beide analog konstituiert sind (vgl. I u. II.). Da diese Verbh. farblos und sehr beständig gegen kochendes W., hohe Temperaturen und Bleioxydnatron sind, so nehmen die Vff. die Formulierung III. an, welche kein Thiocarbonyl enthält.



Analog ist die Formel des Tetraäthylnhexasulfids (IV.), und dieser Analogie entspricht die beiderseitige Beständigkeit gegen Alkalien u. die tiefgreifende Wirkung des Br. — Aus Methylacetylaceton erhält man 2 Körper, die aber nicht Stereoisomere sind, wie man nach dem Verhalten von unsymmetrisch gebauten Aldehyden erwarten konnte; der eine ist *Duplomethylacetylacetonoxytrisulfid* (V.?), der in besserer Ausbeute entstehende *Duplomethylacetylacetontrisulfid*; letzteres ist durch H_2S -Abspaltung in folgender Weise gebildet:



Bei der Oxydation verliert Duplomethylacetylacetontrisulfid 2 C-Atome (zu einem Duplomethylacetylacetonoxytrisulfid), Duploacetylaceton-tetrasulfid und Duplodimethylacetylaceton-tetrasulfid verhalten sich merkwürdigerweise verschieden, obwohl

sie analog konstituiert sind; letzteres nimmt einfach 4 Atome O auf, Duploacetylacetontetrasulfid aber verliert 2 C-Atome u. 1 S-Atom (oder H_2S) zu einem Duploacetylacetontrioxysulfid. Die Beständigkeit des Duplodimethylacetylacetontetrasulfids (vgl. IIIa.) muß in der erschöpfenden Methylierung gesucht werden; wegen des verschiedenen Verhaltens könnte man für Duplomethylacetylacetontrioxysulfid Formel VI. annehmen; bei der Oxydation würde es zuerst unter Verlust von H_2S in VII. übergehen, welches ebenso wie VI. bei weiterer Oxydation 2 C-Atome verlieren kann. So werden Duploacetylacetontrioxysulfid und Duplomethylacetylacetontrioxysulfid, die sich bei der Oxydation ähnlich verhalten, einander homolog erscheinen. — Die Anlagerung von O an den Ring: $C \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C$: verläuft nicht gleichartig, im Duplosulfacetone werden auf je 1 S-Atom 2 O-Atome, im Duplodimethylacetylacetontetrasulfid (IIIa.) auf je 1 S-Atom 1 O-Atom, im Tetraäthylenhexasulfid (IV.) auf 3 Atome S nur 2 O-Atome aufgenommen; es hat also im ersten Falle keine sterische Behinderung, im zweiten Falle, wo der Ring: $C \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C$: zweimal in einem beständigen Ringe steht, eine sterische Behinderung, im dritten Falle, wo dieser Ring in einem beständigen Ringe steht und noch mit 2 S-Atomen verkettet ist, die stärkste Behinderung statt.

Experimenteller Teil. Zur *Darst. der Duplodiketonsulfide* sättigt man 50 g Diketon, gelöst in 100 ccm A., bei guter Kühlung mit H_2S , leitet dann einige Blasen HCl -Gas u. endlich einen großen Überschuss von H_2S ein. Die Lag. färbt sich nach einigen Stunden gelb bis rotgelb u. verwandelt sich allmählich in einen Krystallbrei; man saugt ab und wäscht mit wenig A. — *Duploacetylacetontetrasulfid*, $C_8H_{16}S_4$ (III.); weiße Krystalle (aus h. A.), F. 161° , dest. unzers., unl. in W., all. in Chlf. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 , wird aus der Lag. durch W. unverändert gefällt; mit Br in Chlf. entsteht HBr und eine krystallisierte, leicht zersetzliche Substanz; wird durch Methyljodid bei 100° gespalten unter B. von *Trimethylenjodid* (F. $211-213^\circ$). — *Duplomethylacetylacetonoxytrisulfid*, $C_{11}H_{20}OS_3$; Krystalle (aus Chlf. + A.), F. 100° , ll. in Chlf. — *Duplomethylacetylacetontrisulfid*, $C_{11}H_{18}S_3$; Krystalle (aus Chlf. + Alkohol), F. 193° . — *Duplodimethylacetylacetontetrasulfid*, $C_{14}H_{24}S_4$ (IV.); Krystalle (aus Chlf. + A.), F. 227° . — Oxydation der Duplodiketonsulfide. Man löst in wenig Bzl. u. schüttelt so lange mit konz. $KMnO_4$ -Lsg. und verd. H_2SO_4 , bis die rote Farbe bestehen bleibt, leitet SO_2 bis zur Entfärbung ein, hebt die Benzollsg. ab und schüttelt die wss. Lag. mit Bzl. aus. Es entstehen so aus Duploacetylacetontetrasulfid: *Duploacetylacetontetraoxytrisulfid*, $C_8H_{14}OS_6$ (F. 275° , l. in h. W., fast unl. in k. W. u. A., wird durch Alkali aufgespalten) und *Duploacetylacetontrioxysulfid*, $C_8H_{14}O_3S_3$; Krystalle (aus W.), F. 226° . Die beiden letztgenannten Körper werden in Bzl. durch $KMnO_4$ + H_2SO_4 weiter oxydiert zu *Duploacetylacetontetraoxytrisulfid*, $C_8H_{14}O_6S_3$; Krystalle (aus W.), F. 293° . — Aus Duplomethylacetylacetontrisulfid: *Duplomethylacetylacetontrioxysulfid*, $C_{11}H_{18}O_3S_3$; weiße Krystalle (aus A.), F. 255° , wl. in W. — Aus Duplodimethylacetylacetontetrasulfid: *Duplodimethylacetylacetontetraoxytrisulfid*, $C_{14}H_{24}O_6S_4$; weiße Krystalle (aus Chlf. + A.), zers. sich bei 350° , wl. in W. u. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3599–3600, 10/11. [1/10.] 1906. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philos. Fakultät.)

BLOCH.

Ernst Beckmann, Ebullioskopisches Verhalten aliphatischer Säuren mit anomalen Dampfdichten. Die VAN'T HOFF-BECKMANNsche Formel für die molekulare Siedepunkterhöhung $K = 0,02 T^2/w$ (worin T absolute Siedetemperatur, w Verdampfungswärme pro g bedeutet) muß, da das Mol.-Gew. des Lösungsdampfes bei der Ableitung der Formel herausfällt, auch für Lösungsmittel mit anomalen DD. gelten,

sobald dieselben konstanten Kp. haben, also auch für konz. H_2SO_4 , wie LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 766; C. 1906. II. 294) im Anschluß an Verss. des Vfs. (Z. f. physik. Ch. 53. 135; C. 1905. II. 1076) gezeigt hat. Obwohl Vf. in seiner Ableitung obiger Formel (Z. f. physik. Ch. 4. 550) auch Essigsäure als Beispiel angeführt hat, hielt er im Hinblick auf diese Frage, eine Revision der Bestst. der *K*-Werte für einige aliphatische Säuren für notwendig.

Gemeinsam mit E. Bernhard wurde für *Ameisensäure* (aus Siedeverss. mit Benzanilid, Bensil und Zimtsäure) in guter Übereinstimmung *K* 24,4 erhalten, für *Essigsäure* (aus Verss. mit Bensil, Benzanilid, Natriumacetat u. p-Brombenzoesäure) im Mittel *K* 29,5 (gegen *K* 25,3 früherer Angaben); für *Propionsäure* (aus Verss. mit Benzanilid, Bensil, Benzophenon und Diphenylamin) *K* im Mittel 34,7, für *n. Buttersäure* (Verss. mit Bensil, Benzanilid, p-Brombenzoesäure) *K* 39,5 bestimmt.

Um die Differenzen gegen frühere Bestst. aufzuklären, werden die Verss. gemeinsam mit Kremi-Popa mit einer Reihe von weiteren gelösten Verbb. wiederholt und ergänzt. In folgender Tabelle sind die Mittelwerte aus allen Verss. angeführt und mit den molekularen Siedepunkterhöhungen, die aus den Verdampfungswärmen *w* (Mittel der *w*-Werte verschiedener Autoren) berechnet sind, verglichen:

	<i>K</i> aus Siedeverss.	<i>K</i> aus Verdampfungswärmen
<i>Ameisensäure</i>	24,0	23,18
<i>Essigsäure</i>	29,9	30,71
<i>Propionsäure</i>	35,1	37,55
<i>Buttersäure</i>	39,4	33,44

Danach ist tatsächlich auch für Lösungsmittel mit anormaler DD. die Berechnung von *K* aus den Verdampfungswärmen zulässig. Die durch Siedeverss. ermittelten *K*-Werte, sind im allgemeinen genauer als die aus den Verdampfungswärmen *w* abgeleiteten u. können zur Kontrolle der *w*-Werte dienen. Für *Propionsäure* dürfte der von LUGININ zu *w* 91,44 angegebene Wert richtiger sein als der BROWNSche 128,93. Die TROUTONSche Regel, wonach $w/K/T = 20,6$, versagt für die untersuchten Substanzen.

Stellt man die *K*-Werte mit anderen Konstanten in einer Tabelle zusammen, so ergibt sich, daß mit dem Kp. die molekulare Erhöhung steigt, die DE. sinkt.

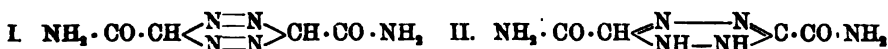
Unters. von Salzen. In *Ameisensäure*. *Na-Formiat* gibt als molekulare Erhöhung *K*₁ 40,6; daraus berechnet sich der Dissoziationsgrad $K_1/K - 1$ zu 87%; die entsprechenden Zahlen lauten für *K-Formiat* 43,0; 95%. — *Kaliumsulfat* 65,5; 89%. Gefrierversuche ergeben die molekularen Erniedrigungen und daraus die Dissoziationsgrade: *Na-Formiat* 43,5; 69%. — *K-Formiat* 44,0; 55%. — Danach besitzt die Ameisensäure ein abnorm hohes Dissoziationsvermögen. — In *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure* und *Stearinsäure* hingegen zeigen deren Salze n. Mol.-Gew. und keine nennenswerte Dissoziation.

Um dies für Essigsäure noch besonders sicherzustellen, wurden gemeinsam mit W. Gabel Siedeverss. mit Legg. von *Acetaten* in *Eg.* angestellt. Um *gans wasserfreie Essigsäure* zu erhalten, wurde erstarrter *Eg.* bei Zimmertemperatur so aufgestellt, daß der geschmolzene Teil beständig abfließen konnte, und der Rückstand fraktioniert. In Übereinstimmung mit den obigen Verss. wurde zunächst *K* zu 29,9 bestimmt. Die neutralen Acetate wurden aus wiederholt aus *Eg.* umkrystallisierten Präparaten durch Abdestillieren von wasserfreier Säure über denselben erhalten. Im folgenden sind die nach den Siedeverss. gefundenen Mol.-Geww. *M*₁ mit den theoretischen *M* verglichen: *Na-Acetat*, *M*₁ 76, *M* 82,0. — *K-Acetat*, *M*₁ 93, *M* 98,15. — *Li-Acetat*, *M*₁ 67, *M* 66,03. — *Pb-Acetat*, *M*₁ 321, *M* 324,9. — *Bi-*

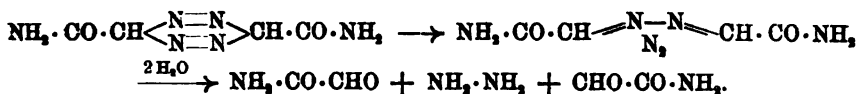
Acetat, M_1 382, M 385,5. — *Ba-Acetat*, M_1 254, M 255,4. — *Sr-Acetat*, M_1 266 bis 272, M 205,6. — *Ca-Acetat*, M_1 207–220, M 158. Danach könnte bei Na-Salzen geringe Dissoziation vorliegen, während Ca- und Sr-Acetat in Eg. zur Assoziation neigen. (Z. f. physik. Ch. 57. 129–46. 20/11. [12/6.] 1906. Leipz. Univ.-Lab. f. angew. Chem.)

BRILL.

Th. Curtius, August Darapaky und Ernst Müller, *Nachtrag zu unserer Abhandlung: Untersuchungen über das Pseudodiazacetamid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3410; C. 1906. II. 1826.) In der angegebenen Abhandlung, in der die Verfasser auf die Notiz der Arbeit von C. Bülow über das 1-N-Amino-3,4-triazol (N-Amino- β,β -pyrrodiol) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2618; C. 1906. II. 1440) nicht mehr Bezug hatten nehmen können, waren dem Bisdiazacetamid u. Pseudodiazacetamid die Formeln I. und II. zuerteilt worden. Durch seine Versuche will



BÜLOW es wahrscheinlich gemacht haben, daß die bis dahin als Dihydratotetrazin und seine Derivate angesprochenen Verbb. als Aminotriazole (III.) aufzufassen sind; es wäre demnach auch keinem von den bimolekularen Umwandlungsprod. des Diazoessigesters mehr die Konstitution eines Dihydratotetrazins im Sinne obiger Formeln (I. u. II.) zuschreiben. Die Vff. schlossen sich dieser Auffassung nicht an, glauben aber darauf hinweisen zu müssen, daß eine Reihe von Erscheinungen beim Pseudodiazacetamid und Bisdiazacetamid, bez. bei der Bisdiazooessigsäure darauf hindeutet, daß die Konstitutionsformeln der beiden Körper besser im entgegengesetzten Sinne gebraucht werden. (Für Pseudodiazacetamid Formel I. und Bisdiazacetamid Formel II.) Hierfür ist in erster Linie maßgebend, daß der Zerfall des *Pseudodiazacetamids* in N, Hydrazin und Glyoxylsäureamid bei der Hydrolyse sich ungeszwungener erklärt, wenn man dem Pseudodiazacetamid die übliche Formel eines Bisdiazomethanderivates gibt:



Nach dieser Anschauung wird die Analogie zwischen dieser Rk. und der bereits früher beschriebenen Hydrolyse des Oxydationsprod. des Pseudo-, bzw. Bisdiazacetamids, nämlich des 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäureamids, noch verstärkt, dessen angegebene Konstitution (Form IV.) zweifellos feststeht. Es wird außerdem noch



eine Reihe anderer Gründe für die Gültigkeit dieser Auffassung aufgeführt, für die ein Hinweis auf das Original genügen mag.

Dem *Pseudodiazacetamidammonium* würde man statt der früheren Formel die Konstitution V. zuerteilen müssen. Für die definitive Entscheidung der Frage, welcher der beiden Verbb.: Pseudodiazooessigsäure und Bisdiazooessigsäure, die Konstitution eines Hydrazokörpers zuzuerteilen ist, halten die Vff. weitere ausführliche Unters. für erforderlich. Damit wird gleichzeitig die Frage eine Leg. finden, ob ein bimolekulares Derivat von der Konstitution einer 1,4-Dihydratotetrazindicarbonsäure überhaupt existiert, und ob die aus Bisdiazooessigsäure durch Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung entstehende Substanz, das alte Trimethintriazimid, nicht doch 1,4-Dihydratotetrazin und nicht Aminotriazol ist.

Bestiglich des kürzlich von CURTIUS u. THOMPSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3398; C. 1906. II. 1824) beschriebenen Prod. aus Diazoacetylglucynerster u. NH_3 , bemerken die Vff., daß es in seiner Konstitution nicht notwendigerweise einer Isodiazoverb. zu entsprechen braucht. Denn die beobachtete Hydrolyse dieses Körpers würde sich



ebenfalls erklären, wenn man bei seiner B. die Entstehung eines 5-gliedrigen Ring-systems im Sinne der Formel VI. annimmt, wonach die Verb. als *1-Acetamid-1,2,3-triazolon* bezeichnet werden müßte. Genauere Unters. soll Aufklärung bringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3776—83. 10/11. [29/10.] 1906. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Fréd Wallerant, Flüssige Krystalle von Ammoniumoleat. In der trüben M., welche entsteht, wenn etwas Ammoniumoleat zwischen Deck- und Objektglas gedrückt wird, entstehen durch wiederholte Anstöße mit einer Nadelspitze, also Versetzen in Zitterbewegung, vollkommen durchsichtige, bei gekreuzten Nicols auslöschende Flecken, die sich im konvergenten Licht wie einachsige positive Krystalle verhalten und diese optischen Eigenschaften auch beim Weiterfließen der Partien unter dem Druck des Deckglases beibehalten. Durch Erwärmen bis nahe 40° wird diese einachsige Modifikation zu einer zweiachsigen negativen mit beträchtlicher Doppelbrechung u. kleinem Achsenwinkel. Kühlt man letztere ab, so nimmt die Doppelbrechung ab, u. die Krystalle werden zweiachsig positiv mit einem Achsenwinkel von 60° . Eine unbeständige Modifikation, die unter 30° schmilzt, entsteht endlich in für die optische Unters. zu winzigen Krystallen, wenn man das Oleat aus der Leg. oder Schmelze auskrystallisieren läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 694—95. [5/11.* 1906.]) HAZARD.

O. Harries, Bemerkungen zur Abhandlung der Herren Molinari und Soncini: Über die Konstitution der Ölsäure etc. (Vgl. auch folgendes Referat.) Die Unters. von MOLINARI und SONCINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2735; C. 1906. II. 1392) veranlaßt den Vf., seine gemeinsam mit THIEME ausgeführten Vers. (LIEBIGS Ann. 348. 354; C. 1906. I. 542) nochmals zu besprechen. Wie der Vf. in der anschließenden Polemik zeigt, hat Herr MOLINARI übersehen, 1. daß sich verschiedene Ölsäureosonide bilden, 2. daß diese H_2O_2 -Bk. geben, 3. daß beim Erwärmen mit W. keine Gas-Entw., wohl aber mit NaOH eine solche erfolgt, wobei das H_2O_2 zerstört wird, 4. daß sich beim Erwärmen mit W. außer Säuren Aldehyde bilden; der *Nonylaldehyd*, die eigentümlich riechende Verb. von Kp. ca. 190° , ist nicht erkannt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3728—32. 10/11. [29/10.] 1906. Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

O. Harries und H. O. Türk, Über die Spaltungsprodukte der Ölsäureosonide. (Vgl. vorstehendes Referat.) Durch die Versuche von MOLINARI und SONCINI veranlaßt, haben die Vff. die Unters. von HARRIES und THIEME unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse wiederholt und bestätigen die Angaben der letzteren Autoren. Nachzutragen ist folgendes: *Nonylaldehyd*. Kp. $185-190^\circ$. — *Esteracetal des Halbaldehyds der Aselainsäure*, $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus 4% ig. absol. alkoh. HCl und Aselainsäurehalbaldehyd erhalten; acetalartig riechendes Öl, Kp. $158-160^\circ$; unl. in W. — Der *Halbaldehyd der Aselainsäure*, $\text{CHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist eine feste weiße M., riecht stechend, aldehyd- und rosenartig; beginnt bei ca. 57° zu schm. und schm. vollständig gegen 63° ; ll. in allen orga-

nischen Solvenzien, Essigester und Bzl., l. in w. PAe, rötet fuchsin-schweifige Säure, reduziert ammoniak. Ag-Lsg., gibt ein öliges Phenylhydrazon und Nitrophenylhydrazon. Seine Na-Bisulfitverb. besitzt teigartige Beschaffenheit. Er wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in ein dunkles, in h. PAe unl. Öl verwandelt. Beim Erhitzen unter 15 mm Druck schmilzt der Aldehyd, beginnt dann bei 100° zu schäumen, färbt sich gegen 140° dunkel und sers. sich bei 160° unter Gas-Entw. Dabei dest. ein Gemisch eines fetten Aldehyds und einer S. über. — Die beiden Säuren $C_{18}H_{32}O_6$ und $C_{18}H_{32}O_8$ waren nicht nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3732—37. 10/11. [29/10.] 1906. Kiel. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Ch. Mouren und I. Lazennee, *Über die Kondensationsprodukte der Acetylenester mit den Aminen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 553; C. 1906. II. 1842.) Nach RUHEMANN und CUNNINGTON (J. chem. Soc. London 75. 954; C. 99. II. 1017) besitzen die Kondensationsprodd. von Phenylpropionsäure- u. Acetylen-dicarbon säureester mit Diäthylamin und Piperidin basische Eigenschaften und vereinigen sich mit Salzsäure zu Chlorhydraten. Eine Wiederholung der Kondensation von Phenylpropionsäureäthylester und Diäthylamin ergab jedoch, daß das bei der Einw. von HCl auf das Kondensationsprod. entstehende Chlorhydrat Diäthylaminchlorhydrat und nicht das Chlorhydrat des Diäthylaminooximtsäureäthylesters ist. Gleichzeitig ist Benzoylessigester entstanden. Die Kondensationsprodd. des Amylhexyl- und Phenylpropionsäureesters mit Bensylamin, Diäthylamin und Piperidin werden, wie diejenigen der Acetylenitrile durch Säuren sehr leicht, z. B. bereits durch Oxalsäure in alkoh.-äth. Lsg., unter Rückbildung des betreffenden Amins in β -Ketonsäureester überführt. — Dargestellt wurden folgende Verbb.: β -Amyl- β -diäthylaminoacrylsäureäthylester, $C_8H_{11} \cdot C[N(C_2H_5)] : CH \cdot COOC_2H_5$, $K_{p_{25}} \cdot 170-178^\circ$, $D^{20}_D \cdot 0,9316$. — β -Hexyl- β -diäthylaminoacrylsäureäthylester, $C_8H_{11} \cdot C[N(C_2H_5)] : CH \cdot COOC_2H_5$, $K_{p_{25}} \cdot 185-195^\circ$, $D^{20}_D \cdot 0,9211$. — β -Phenyl- β -bensylaminoacrylsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, F. 72° . — β -Phenyl- β -piperidylacrylsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot C(NC_4H_9) : CH \cdot COOC_2H_5$, $K_{p_{25}} \cdot 225-228^\circ$ (korr.), $D^{20}_D \cdot 1,072$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 596—98. [22/10.* 1906].) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann, *Über das Drehungsvermögen farbiger Lösungen. I. Die Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker, höherer Alkohole und Oxy Säuren.* (Vgl. auch C. 1906. I. 1592 und II. 1237.) Vers., bei denen zu einer bestimmten Menge der optisch-aktiven Substanz in wss. Lsg. Kupfersulfatlag. bekannten Gehaltes und hierauf NaOH bis zur Lsg. des gebildeten Nd. zugefügt, die Lsg. auf 20 cem aufgefüllt und im 0,2 cem-Rohr unter Benutzung einer NERNSTschen Projektionslampe und des hellblauen LANDOLTSchen Lichtfilters (s. S. 61) polarisiert wurde, haben ergeben: 1. *Glucose.* Auf 1 Mol. löst sich 1 At. Cu. Es tritt starke Drehungssteigerung, verbunden mit Drehungs-umkehrung, ein. — 2. *Fructose.* Auf 1 Mol. lösen sich 2 At. Cu. Die mit Umkehrung verbundene Drehungsänderung ist enorm groß. — 3. *Rohrsucker.* Auf 1 Mo! lösen sich 2 At. Cu. Die Drehung wird umgekehrt, wird aber viel weniger gesteigert als bei den Hexosen. — 4. *Mannit* zeigt enorm große Drehungssteigerung ohne Umkehrung. — 5. *Rhamnose.* Die mit Umkehrung verbundene Drehungssteigerung ist sehr erheblich. — 6. *Weinsäure.* 1 Mol. löst genau 1 At. Cu. Die enorm gesteigerte Drehung zeigt bei bestimmtem Alkaligehalt ein deutliches Maximum und wird bei Zusatz von mehr als 4 Mol. NaOH wieder vermindert. Besondere Vers. mit *Kupfertartrat*, $Cu_2H_2O_4 \cdot 1H_2O$ (aus w. Ammoniumtartratlag. mit $CuSO_4$ gefüllt), ergaben, daß etwa in $1/10$ -n. Lsg. (auf Weinsäure berechnet) Maximum der Rechtsdrehung auftritt, wenn ca. 3—4 Mol. NaOH auf 1 At. Cu kommen. Mit steigender Verdünnung nimmt die Rechtsdrehung ab und geht um so früher in

Linksdrehung über, je weniger NaOH vorhanden ist. Das Salz $\begin{matrix} \text{COONa} \cdot \text{CHO} \\ \text{COONa} \cdot \text{CHO} \end{matrix} \text{Cu}$

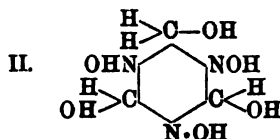
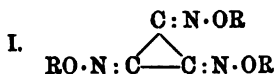
ist demnach nur bei überschüssiger NaOH existenzfähig. Mit steigender Verdünnung oder bei Abwesenheit freier NaOH tritt eine linksdrehende Phase auf, die wohl dem von KAHLBERG (Z. f. physik. Ch. 17. 595) wahrscheinlich gemachten Salz $\text{COONa} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{COO} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COONa}$, welches weitere hydrolytische Spaltung erleidet, zuzuschreiben ist. Zu der tiefviolett, schwach drehenden ammoniakal. Kupfertartratlsg., die das Cu im Kation enthält, tritt auf Zusatz von NaOH Drehungssteigerung auf, die jedoch geringer ist als bei Abwesenheit von NH_3 . Es ist somit hier der Übergang von kationisch gebundenem Cu in einen anionischen Komplex, wie er bei den KOH- u. NaOH-Verbb. vorliegt, auch polarimetrisch zu beobachten. Die alkal. Cu-Tartratlsgg. sind in Abhängigkeit von der Menge freien Alkalis im Licht sehr veränderlich. — 7. *Chinasäure*. Die 4 alkoh. OH-Gruppen können auch durch Cu ersetzt werden. Es tritt äußerst starke, mit Umkehrung verbundene Drehungssteigerung ein. — 8. *Isosaccharin* u. 9. *Asparagin* erfahren durch alkal. Cu-Lsg. erhebliche Drehungssteigerung.

An Stelle von Kupfer vermag auch das Chrom gefärbte Komplexe von hohem Drehungsvermögen zu bilden, was bisher bei Chinasäure und Mannit, bei dem zugleich Drehungsumkehrung stattfand, näher verfolgt wurde. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 1024—35. Nov. [Sept.] 1906. Berlin. Chem. Inst.) MACH.

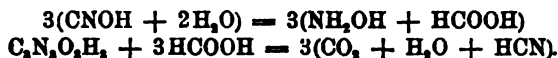
Hermann Grossmann und Bernhard Schück, *Über Additionsreaktionen des Dicyandiamids an anorganische Salze*. Daß so schwache Basen wie Dicyandiamid, dessen wss. Lsg. neutral reagiert, mit Metallsalzen Komplexe bilden würden, war voraussehen. Die Vff. haben bisher drei solcher Verbb. durch Zusammengeben der Komponenten in wss. Lsg. erhalten, von denen zwei dem WERNERSchen Typ $(\text{MA}_3)_2\text{X}_2$, u. eines dem Typ (MA_4X_2) entsprechen.

Verb. $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hellblauer, krystallinischer Nd. — Verb. $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kurze, farblose, in W. ll. Prismen. — Verb. $\text{HgCl}_2 \cdot 1\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ spießige Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3591—93. 10/11. [11/10.] 1906. Berlin N. Chem. Inst. Dr. LEBBIN.) MEUSSEK.

F. Carlo Palazzo u. A. Tamburello, *Über einige Derivate der Fulminsäure*. Vff. stellen zunächst die Ergebnisse der bisherigen Unters. über die *Formhydroxamsäure*, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$, und *Metafulminursäure* (Isocyanursäure) in ihrer Hydratform $(\text{CNOH} + \text{H}_2\text{O})$, bzw. wasserfrei zusammen. Für die wasserfreie S. fanden Vff. bei der kryoskopischen Best. in Eg. das Mol.-Gew. 129,5, ber. für $(\text{CNOH})_3$ 129. Da nun die wasserhaltige S. mit Diazomethan denselben Ä. liefert wie die wasserfreie S., so muß sie auch dieselbe Trimolekularformel besitzen. In der Metafulminursäure ist nach ihrem Verhalten die Ggw. von 3 unveränderten Oximidgruppen anzunehmen. Vff. weisen noch darauf hin, daß eine wss. Lsg. von reinem Natriumfulminat mit FeCl_3 die so charakteristische Farbenrk. von Hydroxamsäuren gibt. Durch Methylsulfat wurde aus diesem Fulminat ein *Trimethyläther*, $(\text{C:NOCH}_3)_3$, F. 149°, erhalten, dem wohl die Formel I. zukommt, während für die Hydratform der Säure wohl Formel II. anzunehmen wäre. Weitere Unterss. sind aber zur völligen Aufklärung der Verhältnisse noch erforderlich.



Experimenteller Teil. Entwässerung und Molekulargewicht der Metafulminursäure. Diese Säure wurde nach SCHOLVIEN (J. f. pr. Chem. [2] 30. 90; 33. 461) bereitet; ihre Entwässerung gelingt bei geringen Mengen (0,5–1 g) im Vakuum über H_2SO_4 schon in einem Tage. Auch an der Luft verliert das Hydrat W. Die völlig entwässerte Säure, Explosionspunkt 106° , ergab kryoskopisch in Eg. Mol.-Gew. 129,5, ber. für $(\text{CNOH})_3$ 129. — Esterifizierung mit Diazomethan. Wasserfreie wie wasserhaltige Säure ergab bei -10° mit einer äth. Diazomethanlg. ein und denselben Äther, $(\text{C:NOCH}_3)_3$, fast farblose Fl., $\text{Kp. } 126^\circ$, unl. in W. und Alkalien, einen wahren polymeren Fulminursäureester; Mol.-Gew. gef. in Eg. 160,7, ber. für $(\text{CNOCH}_3)_3$ 171. — Spaltung der Metafulminursäure mit Mineralsäuren. Bei etwa 1-stünd. Kochen der Hydratform mit verd. H_2SO_4 am Rückfufakühler wurde im Rückstand NH_3 und *Hydroxylamin*, im Destillat HCN und HCOOH nachgewiesen. Mit HCl verlief die Spaltung fast ebenso (weniger HCN), während in Einschmelzröhren bei $130\text{--}140^\circ$ mit HCl oder H_2SO_4 sich keine HCN , wohl aber CO_2 nachweisen ließe, die auch unter gewöhnlichem Druck entsteht. Wahrscheinlich verläuft die Hydrolyse nach dem Schema:



Einw. von Methylsulfat auf Natriumfulminat. Das nach WÖHLER bereitete wasserfreie Fulminat wurde (10 g) in 100 ccm W. unter 0° mit 19 g Methylsulfat behandelt. Dabei entstand in feinen, weißen Nadeln der polymere *Fulminsäureester*, $(\text{CNOCH}_3)_3$ (Ausbeute 1,5 g), weiße Nadeln, F. 149° , indem wohl zuerst Methylcarbyloxim, C:NOCH_3 , entsteht. Mit Benzoylchlorid liefert das Fulminat einen Körper, F. 138° . — Auch andere Vers., eine Formhydroximsäure, HO(OH):NOH , zu gewinnen, waren ergebnislos. (Estr. aus Giornale di Scienze Naturali ed Economiche 26. 45 Seiten. Palermo. Chem. Lab. d. Univ. u. Spezia Lab. des Seearsenals. Sep. v. d. Vff.)

ROTH-Cöthen.

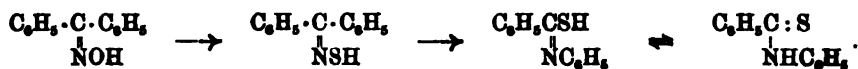
J. A. Muller, Über die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 263–71. Okt. 1906. — C. 1906. II. 426.) SACKUR.

F. M. Jaeger, Über einen neuen Fall von Formanalogie und Mischbarkeit bei stellungsisomeren Bensolabkömmlingen und über die Krystallformen der sechs möglichen Nitrodibrombenzole. Z. f. Krystall. 39. 170 u. 40. 357; C. 1904. I. 936; 1905. I. 928 zeigte Vf., daß unter den Tribromtoluolen bzw. den Dinitrotribromtoluolen die Verbb. $\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_3)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^3\cdot\text{Br}^4$ u. $\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_3)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^3\cdot\text{Br}^5$ bzw. deren Dinitrosubstitutionsprodd. vollkommene Formanalogie zeigen und Mischkrystalle von 0–100% Gehalt von beiden Komponenten bilden. Jetzt zeigt Vf., daß unter den 6 möglichen stellungsisomeren Nitrodibrombenzolen zwei, nämlich $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^3$ u. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^4$ die Formanalogie aber beschränkte Mischbarkeit aufweisen (Lücke von 0,2–60% des niedrigst schmelzenden Derivats). Es liegt hier wahrscheinlich Isomorphotropie, nicht Isomorphie vor, über deren Auffassung auf C. 1906. II. 951 verwiesen sei. *Nitro-2,3-dibrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^3$. F. 53° . Aus Lg. + Ä. platte, hellweingelbe Nadelchen, triklin-pinakoidal, $1,4778 : 1 : 1,9513$, $\alpha = 90^\circ 45' 40''$, $\beta = 110^\circ 36' 45''$, $\gamma = 89^\circ 59' 15''$. Gute Spaltbarkeit nach {100}. D. 2,305, Äquiv.-Vol. 121,47. Topische Achsen $\chi : \psi : \omega = 5,2565 : 3,5571 : 6,9409$. — *Nitro-2,5-dibrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^5$. F. $84,5^\circ$. Aus Aceton + Lg. abgeplattete, hellgelbe Tafeln, triklin-pinakoidal, $1,4909 : 1 : 2,0214$, $\alpha = 90^\circ 57' 30''$, $\beta = 113^\circ 21' 20''$, $\gamma = 90^\circ 2'$. Gute Spaltbarkeit nach m. D. 2,368, Äquiv.-Vol. 118,66. Topische Achsen $\chi : \psi : \omega = 5,2190 : 3,5005 : 7,0758$. — *Nitro-2,4-dibrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^1\cdot\text{Br}^2\cdot\text{Br}^4$. F. $61,6^\circ$. Aus A. grobe, schwefelgelbe, nach α

abgeplattete und nach c verlängerte, triklin-pinakoidale Krystalle, $1,1307 : 1 : 1,1698$, $\alpha = 97^\circ 36'$, $\beta = 113^\circ 37'$, $\gamma = 87^\circ 33'$. Spaltbarkeit nach $\{010\}$. D $^\circ$ 2,356, Äquiv.-Vol. 119,27, topische Achsen $\chi : \psi : \omega = 5,2365 : 4,6304 : 5,4166$. — Nitro-2,6-dibrombensenol, $C_6H_2(NO_2)_1 \cdot Br^2 \cdot Br^2$. F. 82° . Aus A. lange, spröde, abgeplattete, monoklin-prismatische Nadeln, 0,5678 : 1 : 0,6257, $\beta = 83^\circ 24'$. D $^\circ$ 2,211, Äquiv.-Vol. 127,09, topische Achsen $\chi : \psi : \omega = 4,0397 : 7,1147 : 4,4516$. — Nitro-3,5-dibrombensenol, $C_6H_2 \cdot (NO_2)_1 \cdot Br^2 \cdot Br^2$. F. $104,5^\circ$. Monoklin-prismatisch, 0,5678 : 1 : 0,4831, $\beta = 85^\circ 28'$. Vollkommen spaltbar nach $\{201\}$. Starke negative Doppelbrechung. D $^\circ$ 2,363, Äquiv.-Vol. 118,91, topische Achsen $\chi : \psi : \omega = 4,3018 : 7,5761 : 3,6601$. — Nitro-3,4-dibrombensenol, $C_6H_2 \cdot (NO_2)_1 \cdot Br^2 \cdot Br^2$. F. 58° . Monoklin-prismatisch, 0,5773 : 1, $\beta = 78^\circ 31'$. D $^\circ$ 2,354. Äquiv.-Vol. 119,34. Mischbarkeitserscheinungen existieren bei den drei monoklinen Verbh. nicht. (Z. f. Krystall. 42. 440–47. [9/11*. 1906.] Zaandam.) ETZOLD.

Francis Edward Everard Lamplough, *Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Messung der entwickelten Gase*. Vorläufige Mitteilung. Geht eine chemische Rk. in einer Leg. unter Gasentw. vor sich, so wird die Leg. übersättigt an Gas. Diese Übersättigung kann den 100fachen Betrag der normalen Löslichkeit des Gases erreichen; sie wird nur allmählich aufgehoben; durch heftige Rührung der Fl. kann die gesamte gelöste Gasmenge jedoch in 30 Sekunden ausgetrieben werden. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregel kann z. B. die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 exakt volumetrisch gemessen werden. Ferner ergab sich nach dieser Methode, daß die Zers. von *Diasoethersäure* monomolekular verläuft; die Geschwindigkeit ist unabhängig von der anwesenden Menge Säure. Die Geschwindigkeitskonstante wächst logarithmisch mit der Temperatur. Die Zers. von *Ammoniumnitrit* ist eine quadrimolekulare Rk., die der *Ameisensäure* durch H_2SO_4 eine trimolekulare und nicht, wie man gewöhnlich annahm, eine dimolekulare. Auch die Rk. zwischen *Nickelcarbonyl* und *Jod* wurde untersucht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 280. 23/11. [15/11.*] 1906.) SACKUR.

R. Ciusa, *Über die Bildung und über das Verhalten des Thiobenzanilids*. Bei Verss. aus Benzophenonoxim durch P_2S_5 das Thiobenzophenonoxim zu erhalten, gewann Vf., wohl durch Umlagerung des letzteren, das Thiobenzanilid:



Bei der Reduktion mit Zinkstaub in sd. alkal. Leg. liefert das Thiobenzanilid bei darauffolgendem Kochen mit verd. HCl *Benzaldehyd* gemäß dem Schema:



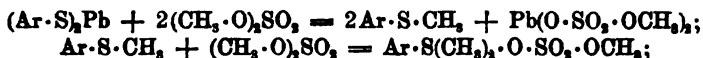
ein dem Verf. von HENLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3039; C. 1902. II. 1107) durch seine Einfachheit überlegenes Verf. zur Darst. eines Aldehyds aus einer Säure, da man die Thioanilide leicht gewinnen kann. Diese Methode soll auch zur Darst. anderer Aldehyde dienen.

Experimenteller Teil. Darst. von Thiobenzanilid. Bei 2-stündigem Kochen von 6 g P_2S_5 in 200 ccm CS_2 mit 12 g frisch bereitetem Benzophenonoxim (Ausbeute 11 g). Aus A. gelbe, quadratische Tafeln. $C_{14}H_{11}NS$, F. 96° , wl. in k., l. in w. Lg., l. in Essigsäure, Chlf., all. in CH_3OH , CS_2 , Ä. und Essigester. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 203, ber. 213. Geht bei etwa $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen (5 g) in 200 ccm 10%ig. KOH mit 8 g $AgNO_3$ in möglichst wenig W. in *Benz-*

anilid, C_6H_5ON , F. 158° , über. Auf allmählichen Zusatz einer 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. zu einer gesättigten, alkoh. Thioanilidlsg. entsteht das Ag-Salz, $(C_6H_5NS)_2AgNO_3$, lange, gelbe Nadelchen, bei 105° sich bräunend und bei 115° unter Entflammen schm. Beim $\frac{1}{4}$ -stünd. Schütteln von 10 g Thiobenzanilid in 100 ccm 10%ig. KOH mit 4 g C_6H_5COCl entsteht das bereits von JAMIESON (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 177; C. 1904. I. 1002) beschriebene *Benzoylprodukt* $C_6H_5C(:NC_6H_5)SCOC_6H_5$, rubinrote Krystalle, F. 108° , das sich leicht, besonders mit alkoh. KOH, zum Thiobenzanilid verseifen läßt. Bei etwa 10 Min. langem Kochen von 1 g Thiobenzanilid in 60 ccm 20%ig. KOH mit 2 g Zinkpulver, Äußern und Dest. des Ä.-Rückstandes nach Zusatz von 100 ccm verd. HCl mit Wasserdampf erhält man *Benzaldehyd* (Ausbeute 42%), identifiziert durch sein *Phenylhydrason*, F. 156° , und sein *Pikrat*, F. 117° . (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 379—84. 16/9. 1906.)

ROTH-Cöthen.

F. Kehrman u. A. Duttonhöfer, *Über die Sulfenbasen der aromatischen Reihe*. In einer früheren Mitteilung haben Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4197; C. 1906. I. 462) einige Sulfoniumsalze beschrieben, an deren S-Atom zwei aromatische und ein aliphatisches Radikal gebunden waren; durch Erhitzen von Bleisalzen aromatischer Mercaptane mit Dialkylsulfaten auf 100° ist es ihnen nunmehr gelungen, auch Dialkylmonoarylsulfoniumsalze darzustellen. Bei dieser Rk., für welche Dimethylsulfat besser brauchbar ist als Diäthylsulfat, entstehen zunächst die Äther der Mercaptane, die alsdann 1 Mol. Dialkylsulfat addieren:



die so gewonnenen methylschwefelsauren Salze lassen sich in wss. Lsg. mittels H_2PtCl_6 in die Chloroplatinate überführen.

Dimethylphenylsulfoniumchloroplatinat, $(C_6H_5SCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe, in W. etwas l. Kryställchen, die bei 165 — 166° unter Gasentw. schm. — *Dimethyl- α -naphthylsulfoniumchloroplatinat*, $(C_{10}H_7SCl)_2 \cdot PtCl_4$. Sandig-krystallin, in W. kaum l., fleischfarbener Nd.; schm. bei 174° unter Gasentw. — Das β -Naphthylderivat der gleichen Formel bildet ein fleischrotes, in W. wl. Krystallpulver, das bei 177° unter Zers. fl. wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3559—60. 10/11. [Juli] 1906. Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

F. Mauthner, *Über eine allgemeine Darstellungsweise der Arylsulfide*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1347; C. 1906. I. 1788.) Der Vf. fand, daß die Aryljodide ganz allgemein auf die Natriummercaptide bei Ggw. von Cu als Katalysator nach folgender Gleichung wirken: $R \cdot SNa + JR_1 = R \cdot S \cdot R_1 + NaJ$. Diese Rk. bildet die am allgemeinsten anwendbare Darstellungsweise der aromatischen Sulfide, ist sehr bequem und kann mit Vorteil verwendet werden, wenn andere Methoden versagen.

Experimenteller Teil. *Diphenylsulfid*, $C_{12}H_{10}S$. Man löst 1,2 g feinen Na-Draht in 7 ccm absol. A., fügt 7 g Phenylmercaptan zu, verjagt den überschüss. A., setzt 0,2 g Natarkupfer und 12,9 g Jodbenzol zu und erwärmt $2\frac{1}{2}$ Stdn. lang bei 235 — 240° (Aufsientemp.) im Ölbad. Kp_{760} . 295° , mit Wasserdampf nicht flüchtig. — *Diphenylsulfon*, F. 125° . — In gleicher Weise wie Diphenylsulfid wurden dargestellt: *o*-*Diäthylsulfid*, $C_8H_{14}S$. Aus 7 g *o*-Thiokresol und 12,6 g *o*-Jodtoluol. F. 64° , Kp_{15} . 174° . — *o*-*m*-*Diäthylsulfid*, $C_{10}H_{14}S$. Aus 7 g *o*-Thiokresol u. 13 g *m*-Jodtoluol. Farb- und geruchloses Öl, Kp_{11} . 170° . — *m*,*m*-*Diäthylsulfid*, $C_{10}H_{14}S$. Aus 7 g *m*-Thiokresol und 13 g *m*-Jodtoluol. Farbloses Öl, Kp_{15} . 174° .

o-*Methoxydiphenylsulfid*, $C_{12}H_{10}OS$. Aus 7 g Thiophenol und 13 g *o*-Jodanisol. Farbloses, nicht unangenehm aromatisch riechendes Öl, Kp_{11} . 196° . — *p*-*Methoxy*-

diphenylsulfid, $C_{12}H_{10}OS$. Ist der durch Methylieren von Oxydiphenylsulfid (HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1110) entstehende Körper. Aus 7 g Thiophenol und 13 g p-Jodanisol. Farbloses Öl, Kp_{11} , 188°. — *o,o-Dimethoxydiphenylsulfid*, $C_{14}H_{14}O_2S$. Aus Anisol u. Thionylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ (vgl. MICHAELIS, LOTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2540); aus 7 g p-Thioanisol und 13 g p-Jodanisol. F. 45–46°, Kp_{11} , 215°, ll. in allen gebräuchlichen organ. Solvensien; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die auf Wasserezusatz verschwindet. — *m,m-Dimethoxydiphenylsulfid*, $C_{14}H_{14}O_2S$. Aus 6 g m-Thioanisol und 10 g m-Jodanisol. Farbloses Öl, Kp_{10} , 214–215°. — *m-Thioanisol*, C_7H_7OS . Man diazotiert 25 g m-Anisidin mit 50 ccm konz. HCl + 200 ccm W. + 15 g $NaNO_2$, trägt die Diazoniumlg. in eine Lsg. von 250 g xanthogensaurem Kalium in 200 ccm W. bei 85–90° ein, äthert die Fl. aus, löst den gewonnenen Xanthogensäureester in 200 ccm A., versetzt mit 100 g KOH, erhitzt 9 Stdn. lang unter Rückfluß, säuert mit HCl an und dest. unter Zugabe von Zinkstaub im Dampfstrom. — *m-Anisidin*. Man reduziert das aus 60 g bei 100° getrocknetem Na-Salz des m-Nitrophenols und 72 g Dimethylsulfat gewonnene m-Anisol mit Sn und HCl .

o-Nitrodiphenylsulfid, $C_{12}H_{10}O_2NS$. Aus Natriummercaptid, Naturkupfer und o-Nitrobrombenzol. Lange, gelbe Nadeln (aus Lg.), F. 77°, unl. in PAe., ll. in A. und Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit schöner, grüner Farbe, welche durch Wasserezusatz in Gelb umschlägt. — *o-Aminodiphenylsulfid*. Aus o-Nitrodiphenylsulfid in A., $SnCl_4$ und konz. HCl in der Wärme. Farbloses Öl; schwach basisch, die Salze werden durch W. vollständig zerlegt. — Sulfat, $C_{12}H_{10}O_4NS_2$, Nadeln. — *Acetyl-o-aminodiphenylsulfid*, $C_{14}H_{12}ONS$. Farblose Nadeln (aus Lg. + PAe.), F. 86°, wl. in PAe., ll. in anderen organ. Solvensien; farblos l. in konz. H_2SO_4 . — *o'-Nitro-o-methyldiphenylsulfid*, $C_{13}H_{11}O_2NS$. Aus 4 g o-Thiokresol u. 10 g o-Bromnitrobenzol. Gelbe Nadeln (aus Lg.), F. 86–87°, unl. in PAe., ll. in A. und Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die auf Wasserezusatz verschwindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3593–98. 10/11. [15/10.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Heinrich Goldschmidt u. Moriz Eekardt, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydsulfösungen“*. (Z. f. physik. Ch. 56. 385; C. 1906. II. 1407.) Die hydrolytische Konstante des *Mononatriumstannits* ist nicht 0,000 051, sondern richtig 0,000 031. — Nicht p-Nitrophenolsulfosäure (C. 1906. II. 1406, Zeile 9 von unten), sondern p-Nitrotoluolsulfosäure gibt mit alkalischem Sn eine gelbe Lsg. und zeigt Nachbläuen bei der Titration des noch vorhandenen Zinns mit J. (Z. f. physik. Ch. 57. 255–56. 20/11. 1906.) BRILL.

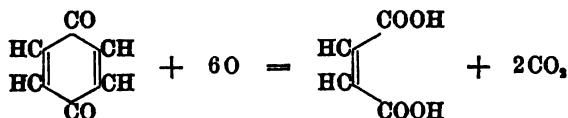
Adolf Rising, *Über die Sulfurierung des Guajacols*. Die in der chemischen Literatur waltenden Widersprüche und Unklarheiten über die medizinisch angewandten Guajacolsulfosäuren veranlaßten den Vf. zu ihrer eingehenden Unters. — Bei der Sulfurierung des Guajacols mittels konz. H_2SO_4 oder rauchender H_2SO_4 (24% Anhydrid) entstehen unabhängig von der Temperatur (0–140°) in fast gleichen Mengenverhältnissen primär stets die kürzlich von PAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2773; C. 1906. II. 1320) beschriebenen *Guajacol-4-sulfosäure* und *-5-sulfosäure*. Die 4-Sulfosäure ist identisch mit der S. von TIEMANN und KOPPE, ihr Kaliumsalz mit der „freien o-Guajacolsulfosäure“ von BARELL (Pharm. Zeitung 1899. Nr. 13) und dem K-Salz der „p-Guajacolsulfosäure“ von v. HEYDEN (Patentanmeldung C. 18820, Kl. 12g). Das basische Calciumsalz der 5-Sulfosäure entspricht dem basischen Ca-Salz der „o-Guajacolsulfosäure“ von v. HEYDEN. — Bei fortgesetztem Erhitzen des Reaktionsgemisches oberhalb 100° (135–140°) lagern sich die beiden Sulfosäuren in ein und dieselbe Sulfosäure um, der wahrscheinlich eine vicinale

Formel zukommt. Ihr K-Salz ist mit der „freien p-Guajacolsulfosäure“ von BARELL und der des DRP. 105052 (C. 99. II. 1079) identisch. — Die Präparat „Thiocol“ und „Kalium sulfoguajacolicum“ sind Gemische neutraler und basischer K-Salze der 4- und 5-Sulfosäure.

Die *Guajacol-4-sulfosäure*, $C_6H_4(OH)(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$, welche sich infolge geringerer Löslichkeit ihres K-Salzes in W. von der 5-Sulfosäure trennen und über das Pb-Salz isolieren läßt, wird aus A. durch Ä. in Nadeln vom F. 97–98° gefällt; sie ist sl. in A., Aceton und W., fast unl. in Ä. und Bzl., zieht an der Luft Feuchtigkeit an und geht hierbei in krystallwasserhaltige Tafeln vom F. 42° über; sie gibt mit Diazobenzol eine orangerote und mit p-Nitrodiazobenzol eine bordeauxrote Lag.; färbt sich mit $FeCl_3$ schwach blauviolett. — $K\cdot C_7H_7O_6S$. Prismen; 13,6 Tle. lösen sich in 100 Tln. W. von 20°; 1 Tl. in 1,5 Tl. sd. W.; fast unl. in A. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln; gibt mit $FeCl_3$ eine tiefblaue Färbung, mit Pb-Acetat das einfach-basische Pb-Salz (Unterschied von der 5-Sulfosäure), reagiert auf Lackmus schwach sauer. — Basisches K-Salz. Enthält 2 Mol. Krystallwasser; sl. in W. — Na-Salze. In W. sl. — Erdalkalisalze. Primäre. In W. ll. — Basische. In W. fast unl. — Pb-Salze. Primäre. In W. ll. — Einfach-basisches. Weißer Nd. — Mehrfach-basische verschiedener Zus. In W: unl. — *Guajacol-5-sulfosäure*, $C_7H_7O_6S$ (OH:OCH₃:SO₃H = 1:2:5), als dreifach basisches Pb-Salz isoliert; F. 106–108° (wasserfrei); Löslichkeit wie bei der 4-Sulfosäure. — $K\cdot C_7H_7O_6S$. Verfilzte Nadeln oder Tafeln, enthalten 2 Mol. Krystallwasser; 65,8 Tle. lösen sich in 100 Tln. W. von 20°; sl. in sd. A., weniger in der Kälte; unl. in Bzl. und Ä.; gibt mit $FeCl_3$ eine intensivere Blaufärbung als die 4-Sulfosäure, mit Pb-Acetat keinen Nd., mit Bleiessig basische Salze. — Die basischen Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in W. ll. — Die γ -*Guajacolsulfosäure*, $C_7H_7O_6S$ (OH:OCH₃:SO₃H = 1:2:3 oder 6) wird durch 3-stg. Erhitzen von Guajacol mit konz. H_2SO_4 auf 135–140° erhalten; farblose, sehr hygroskopische Krystallmasse F. 92°; ll. in A. und Aceton, fast unl. in Bzl. und Ä. — $K\cdot C_7H_7O_6S$. Zu Warzen vereinigte Nadeln; 22,5 Tle. l. sich in 100 Tln. W. von 20°; swl. in A., fast unl. in Ä. und Bzl., gibt mit $FeCl_3$ in neutraler Lag. eine dunkelgrüne Färbung, kuppelt nicht mit Diazoverbb., gibt mit Pb-Acetat Ndd. — Die Guajacol-4-sulfosäure und -5-sulfosäure geben beim 3-stg. Erhitzen mit CH_3J , 50%ig. KOH und Methylalkohol im Rohr auf 110° das *K-Salz der Veratrolsulfosäure*; 28 Tle. l. sich in 100 Tln. W. von 20°, 0,3 Tle. in 100 Tln. A. von 20°; ll. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3685–93. 10/11. [20/10.] 1906. Basel. Wissensch. Lab. der Ges. f. chem. Ind.)

SCHMIDT.

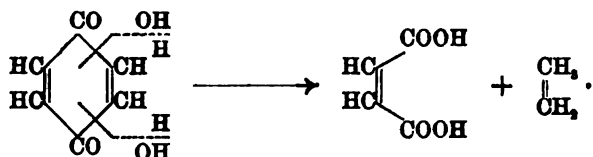
R. Kempf, *Oxydationen mit Silberperoxyd*. III. Die Oxydation von *p*-Bensochinon. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3963. 3966; C. 1906. I. 178.) Bei den gewählten Versuchsbedingungen spaltet sich der Ring des Chinons auf, und das Molekül zerfällt hauptsächlich zu Maleinsäure u. CO_2 , in geringeren Mengen treten Ameisensäure und CO auf. Ein Teil der gebildeten Maleinsäure wird sekundär



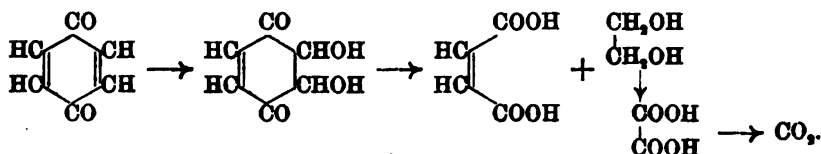
unter Entw. von CO_2 weiteroxydiert — es entsteht weniger Maleinsäure u. mehr CO_2 , als die theoretische Menge —, tatsächlich wird Maleinsäure selbst von Silberperoxyd oxydiert; dabei entstehen ein Gas, das zu 97,4% aus CO_2 (u. zu 2,6% CO) besteht, und in geringer Menge Ameisensäure, nicht aber Mesowinsäure. Zur Darst. von Maleinsäure kann als Ausgangsmaterial Hydrochinon verwendet werden,

da dieses durch das stets im statu nascendi angewendete Silberperoxyd — eine mit etwas Silbersulfat versetzte, verd., schwefelsaure Lsg. von Na- oder NH_4 -Persulfat — glatt unter spontaner Erwärmung über Chinhydron in Chinon übergeführt wird (Brenzcatechin u. Resorcin ließen sich bisher nicht zu ungesättigten, aliphatischen Säuren aufspalten). — Überschwefelsäure (Persulfat in verd. H_2SO_4) allein — ohne Zusatz von Ag-Salz als Katalysator — oxydiert Chinon nicht oder nur äußerst langsam. Bei Hydrochinon bleibt hier die Oxydation größtenteils beim Chinhydron stehen, das nur zum Teil und sehr langsam in Chinon übergeht; auch die Oxydation der Maleinsäure erfolgt ohne Silbersalzzusatz viel langsamer.

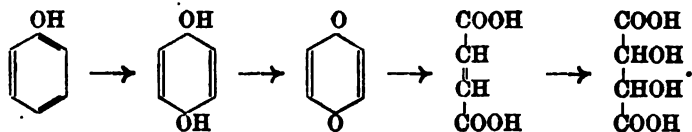
Im Einklang mit der Diketonnatur des Chinons kann man sich den Prozess seiner Oxydation in folgende zwei Phasen zerlegt denken: 1. Hydrolytische Spaltung des Moleküls an den Ketogruppen unter Anlagerung zweier Moleküle W. und B. von Maleinsäure und Äthylen:



2. Oxydation des zweiten Spaltungstückes zu CO_2 u. H_2O unter gleichzeitigem Auftreten von CO und Ameisensäure. Oder der Prozess vollzieht sich nach folgender Annahme:



Die Oxydation des Phenols mit KMnO_4 zu Mesocinsäure nach DÖBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1753; C. 91. II. 113) muß man nun in folgender Weise annehmen:



Diese Oxydationskette geht also jetzt vom Benzol zu CO_2 .

Experimenteller Teil. Vf. verfuhr in folgender Weise: Er setzte zu einer Lsg. von Ag_2SO_4 in verd. H_2SO_4 das Alkalipersulfat und dann das fein gepulverte Chinon, letzteres in solcher Menge, daß die Lsg. während des ganzen Prozesses daran gesättigt blieb (etwa 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2,5 g Chinon, 0,3 g Ag_2SO_4 und 40 cem verd. H_2SO_4). Dieses Gemisch hielt er so lange in dem früher (l. c. u. Chem.-Ztg. 30. 475; C. 1906. II. 289) beschriebenen App. auf der Schüttelmaschine, als der durch die Gasentw. kenntliche Oxydationsprozess im Gange war. Quantität und Qualität der erhaltenen Prodd. waren von der Temperatur nicht abhängig, dagegen die Versuchsdauer, letztere stand auch zu der Menge des angewendeten Silbersulfats in Beziehung. — Im Original beschreibt Vf. die Vers. ausführlich, auch die dabei verwendeten App. und die Methoden der Best. von CO_2 , CO, Maleinsäure u. Ameisensäure nebeneinander.

Von allgemeinerem Interesse sind: Als *Sperrflüssigkeit* für das Gemenge von *Kohlensäure* und *Kohlenoxyd* bewährte sich am besten eine hochkonz. *Calciumchloridlsg.* (D. 1,38), die praktisch kein CO_2 absorbiert. — *Best. der Maleinsäure.* Zur Trennung von Ameisensäure destilliert man wiederholt mit Ätherdämpfen, mit welchen *Ameisensäure* vollständig übergeht; man sublimiert dann mit P_2O_5 im luftverd. Raum (ca. 14 mm), wobei bestenfalls 93% der Theorie an Maleinsäureanhydrid (F. 53°) übergehen. Zu diesen Sublimationen benutzte Vf. nebenstehenden App. (Fig. 2), der auch sonst vielfach brauchbar sein dürfte (zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW.). Zur Darst.

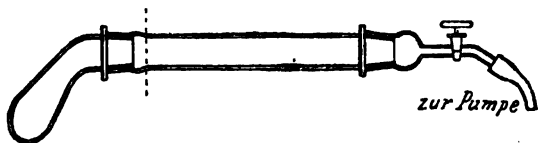


Fig. 2.

von *Maleinsäureanhydrid* beschickt Vf. den kurzen, birnförmig erweiterten Schenkel mit dem Gemisch von Maleinsäure und P_2O_5 , taucht ihn in sd. W. und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe; innerhalb 1–2 Stdn. erhält man gut ausgebildete, lichtbrechende, glasklare Krystalle; schneller geht die Sublimation bei ca. 120–130° unter Anwendung eines mit seitlicher Öffnung versehenen Luftbades, in welchem sich der App. bis zur punktierten Linie befindet. Das Anhydrid muß geschlossen aufbewahrt werden, es verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftverd. Raum bis zu 3% pro Stunde; besonders große Flüchtigkeit zeigt es, wenn es aus Chinon hergestellt ist. Die Rückverwandlung des Anhydrids in die Säure durch Lösen in W. und Eindampfen zur Trockne erfolgt quantitativ (*Reinigung von Maleinsäure*; F. der reinen 135° unkorrt.). — *Best. der Ameisensäure.* Vf. schüttelte den ameisensäurehaltigen Ä. so lange mit einer wss. Aufschlammung von BaCO_3 , bis er neutral reagierte, filtrierte heiß, dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne ein u. wendete nun zur Best. die Messung des durch Einw. von konz. H_2SO_4 gebildeten und von ammoniakal. CuCl absorbierten CO an. Dieses Verf. verdient vor den titrimetrischen Methoden mit KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder HgCl_2 den Vorzug. — Zum Schluß beschreibt Vf. die einzelnen Verss. der Chinonoxydation mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumpersulfat. Die Oxydation mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ war fast vollständig, sie ergab 92% des theoretischen C in den Oxydationsprodd., bei Ammoniumpersulfat ist die Gefahr vorhanden, daß ein Teil des aktiven O zur Oxydation des N-Gehalts des Persulfats zu HNO_3 benutzt wird (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3967; C. 1906. I. 178), wonach das Bariumformiat durch $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ verunreinigt ist. Dieser Fall tritt auch bei Anwendung von Natriumpersulfat ein, wenn dieses mit NH_4 -Salzen verunreinigt ist. Kaliumpersulfat erwies sich unbrauchbar zur Oxydation, wohl infolge seiner Schwerlöslichkeit. — Hydrochinon, Löslichkeit in Bzl. ungefähr 0,2 g in 1 l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3715–27. 10/11. [23/10.] 1906; Chem.-Ztg. 30. 1250. 15/12. 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

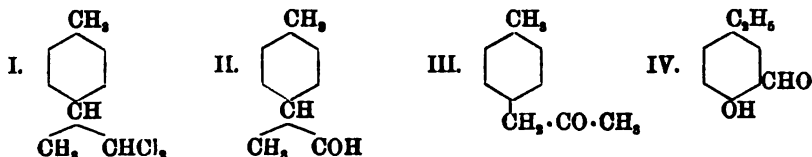
Luigi Mascarelli, *Verhalten von Benzaldehyd bei Gegenwart von Jodobenzol unter der Einwirkung des Lichts.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluß an die Unters. von CIAMICIAN und SILBER über das Verhalten von Nitrobenzol und Benzaldehyd im Licht (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 265; C. 1905. I. 1146) hat Vf. das Nitrobenzol durch Jodobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$, ersetzt. Letzteres begünstigt offenbar die Polymerisierung des Aldehyds, indem außer dem von CIAMICIAN u. SILBER beobachteten *Hars* noch ein *Trimeres* des Benzaldehyds, $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})_3$, erhalten wurde. Außerdem ließ sich noch *Stilben* nachweisen, indem wahrschein-

lich zunächst ein jodhaltiger Körper, $C_6H_5CH:JC_6H_5$ oder $(C_6H_5CH)_2JC_6H_5$, sich bildet.

Experimenteller Teil. 200 g Benzaldehyd und 50 g Jodobenzol wurden vom 31./7. 05 bis 21./5. 06 im Glasrohr dem Licht ausgesetzt u. dann mit Ä. behandelt. Der darin unl. Anteil ergab nach dem Umkristallisieren aus sd. Eg. nadelartige, weiße Prismen der Zus. C_7H_5O , F. 250°, Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Methylenbromid zu 304 und 278 bestimmt, ber. für *Tribenzaldehyd*, $(C_7H_5O)_3$, 318. In dem Ä.-Extrakt wurde nach Vertreiben des Lösungsmittels durch Dest. mit H_2O -Dampf der überschüssige *Aldehyd*, das bei der Rk. gebildete *Jodbenzol* u. *Benzoessäure* nachgewiesen, während aus dem Ätherrückstand mit PAe. noch *Stilben*, $C_{14}H_{12}$, F. 123–124°, durch sein *Bromprodukt*, $C_6H_5CHBr \cdot CHBrC_6H_5$, F. 236°, identifiziert, isoliert wurde. Der in PAe. unl. Teil enthält das schon von CIAMICIAN u. SILBER erwähnte *Hars*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 375–79. 16/9. [August.] 1906. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Franz Sachs und Willy Lewin, Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. (Berichtigung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3675; C. 1902. II. 1383.) Das *Dimethylaminobenzalacetone* sintert bei 130° und schm. bei 134–135°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3785. 10/11. [30/10.] 1906.) SCHMIDT.

K. Auwers, Notiz über einige aromatische Aldehyde und Ketone. Wie früher berichtet worden ist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1709; C. 1905. I. 1643) liefert das Chlorid I. beim Erhitzen mit W. auf 170–180° nicht den erwarteten p-Methylhydratropasäurealdehyd (II.), sondern einen isomeren Aldehyd von unbekannter



Konstitution. Da dieser Aldehyd möglicherweise p-Methylhydrozimtsäurealdehyd oder p-Äthylphenylacetaldehyd sein konnte, wurden zunächst diese beiden Verbb. zum Vergleich dargestellt, aber beide von dem genannten Aldehyd verschieden gefunden. — *p-Methylhydrozimtsäurealdehyd*, $C_{10}H_{10}O$. Durch trockne Dest. von p-methylhydrozimtsäurem und ameisensaurem Barium im CO_2 -Strom. Farbloses Öl, Kp. 220–230°, $D_{25}^{25} 0,9928$. Oxydiert sich leicht. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Nadeln, wl. in k. A., zll. in h. A., F. 170–171°. — *p-Äthylphenylacetaldehyd* lässt sich aus Diäthylbenzol mit Chromylchlorid nicht gewinnen und musste daher auf folgendem Umwege dargestellt werden: *p-Äthylbenzoylmethylchlorid*, $C_{11}H_{11}OCl$ = $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 25 g Äthylbenzol und 25 g Chloracetylchlorid in CS_2 nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Methode. Weiße Schuppen aus PAe. beim Verdunsten, F. 38–39°, Kp. 145–148°, Kp₁₀. 147–150°, sl. in allen organ. Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{11}ON_2Cl$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 153 bis 154°. — *p-Äthylbenzoylmethylacetat*, $C_{11}H_{11}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2OC_2H_5$. Aus vorstehendem Chlorid (30 g) mit 20 g Kaliumacetat in 50 g Eg. beim Kochen. Prismen aus Lg. oder Methylalkohol, F. 61–62°. — *p-Äthylbenzoylcarbinol*, $C_{10}H_{11}O$ = $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$. Aus 10 g des Acetats in 50 ccm A. beim Kochen unter allmählichem Zusatz von 100 g 2%ig. Natronlauge. Gelbliche Blättchen aus PAe., F. 67–68°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe. Schmeckt süßlich. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{11}O_2N_2$. Weiße Schüppchen aus Methylalkohol, F. 161°. — *p-Äthylphenylacetaldehyd*. 10 g des Ketonalkohols und 10 g Na_2CO_3 , in 300 ccm A. + 300 ccm W.

gel., werden unter Einleiten von CO_2 in 2—3 Tagen mit 1 kg 2%igem Natriumamalgam versetzt. Das entstandene Glykol wird mit konz. H_2SO_4 in den Aldehyd verwandelt. Farbloses Öl. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 162—164°. Auf dem gleichen Wege wurde versucht, *p*-Methylphenylacetaldehyd darzustellen. Über das schon bekannte *p*-Methylbenzoylmethylchlorid (F. 57—58°) und -acetat (F. 85—86°) wurde wie vorher *p*-Methylbenzoylcarbinol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, dargestellt. Hellgelbe Prismen aus P.Ae., F. 89—89,5°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 165°. In analoger Weise wurde hieraus *p*-Methylphenylacetaldehyd in sehr geringer Menge als flüchtig riechendes, gegen SS. sehr empfindliches Öl erhalten. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2$, Krystalle aus A., F. 208°.

Nach dem Resultat dieser Verss. blieb noch die Möglichkeit, daß der unbekannte Aldehyd doch *p*-Methylhydratropasäurealdehyd u. der nach der ETARDSchen Rk. entstehende, bisher für *p*-Methylhydratropasäurealdehyd gehaltene Körper eine andere Verb. war. Es wurde daher versucht, den *p*-Methylhydratropasäurealdehyd auf anderem Wege zu synthetisieren. Aus *p*-Methylacetophenon wurde durch Anlagerung von Blausäure und Erhitzen des Cyanhydrins mit konz. HCl auf 130° *p*-Methyl- α -chlorhydratropasäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_2) \cdot \text{COOH}$, dargestellt. Krystalle aus CS_2 , F. 116—118°. Die Weiterverarbeitung wurde jedoch aufgegeben und der gewünschte Aldehyd nach der Methode von CLAISEN aus *p*-Methylacetophenon, Chloressigester und Natriumamid dargestellt. Kp. 227—228°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2$. Weiße Nadelchen aus A., F. 155—157°. Der Aldehyd erwies sich als identisch mit dem nach der ETARDSchen Rk. dargestellten und als verschieden von dem fraglichen neuen Aldehyd. Letzterer erwies sich schließlich als ein Gemisch eines Aldehyds (*p*-Methylhydratropasäurealdehyd?) mit dem durch Umlagerung entstandenen *p*-Tolylacetone (III.) von TIFFENEAU (BEILSTEIN, Erg. III. 120). Das durch Umkrystallisieren gereinigte Semicarbazon war das zu diesem Keton gehörige, während das Aldehydsemicarbazon in den Mutterlaugen blieb. Bei Gelegenheit anderer Unters. wurde noch *m*-Äthylsalicylaldehyd (IV.) aus *p*-Äthylphenol nach der REIMERSchen Methode dargestellt. Öl. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Perlmutterglänzende Plättchen aus A., F. 208° nach vorherigem Erweichen; ll. in Eg., wl. in A., swl. in Bzl. u. Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3757—64. 10/11. [22/10.] 1906. Greifswald. Chem. Inst.)

POBNER.

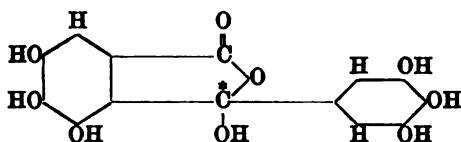
C. Ulpiani und G. Chieffi, *Einwirkung von Schwefelammonium auf α, α -Dichloramide und auf α -Ketoamide*. Im Anschluß an die Unters. von ULPIANI und CIANCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. II. 219; C. 1903. II. 1271) haben Vff., um die Analogie zwischen den Gruppen $-\text{CO}-$ und $-\text{CCl}_2-$ festzustellen, H_2S auf die α, α -Dichloramide einwirken lassen, ohne jedoch eine Rk. zu erhalten. Dagegen liefern mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sowohl Ketoamide wie das Benzoylformamid als auch Dichloramide wie das α, α -Dichlorphenylacetamid ein und dasselbe Prod., nämlich das Pentathiotetraphenylacetamid, das auch aus dem Trithiodiphenylacetamid durch Einw. von NH_3 entsteht. Wahrscheinlich bildet sich ein Trithiodiamid R-S-S-S-R und erst durch spätere Einw. von NH_3 die Pentathiotetramide $\text{RS} \cdot \text{S}(\text{SR})_2 \cdot \text{SR}$.

Experimenteller Teil. Einw. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf α, α -Dichlorphenylacetamid. Das aus dem Phenyldichloressigester von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 630) durch alkoh. NH_3 gewonnene Amid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}_2\text{CONH}_2$, aus Lg. oder Benzol Krystalle, F. 111—112°, unl. in W., sl. in A., Ä. u. Chlf., wurde in alkoh. Lsg. unter allmählichem Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ im Wasserbade erhitzt. Aus Eg. Krystalle der Formel $[(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CONH}_2)\text{C}(\text{H})\text{S}]_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, unl. in A., Ä. und in fast allen organischen Solvensien, etwas l. in Eg., F. 235°. Dieselbe Verb., das

Pentathiotetraphenylacetamid, entsteht auch aus Benzoylformamid in alkoh. Lsg. durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, sowie auch aus alkoh. Lsgg. von Trithiodiphenylacetamid durch NH_3 -Gas. — Auch Dichloracetamid liefert mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in der Kälte das entsprechende *Pentathiotetraglykolamid*, $[(\text{CONH}_2)(\text{CH}_2)_3\text{S}]_4$, aus A. Krystalle, F. 146 bis 148°, l. in w. W., u. ebenso α -Dichlorpropionamid in der Wärme das *Pentathiotetrapropionamid*, $[(\text{CONH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{H})\text{S}]_4$, aus W. u. A. Krystalle, F. 187—188°. — Mit 6 Mol. KOH lieferte das Pentathiotetraphenylacetamid (1 Mol.) in der Wärme u. darauffolgende Behandlung mit HCl u. FeCl_3 in der früher (l. c.) beschriebenen Weise die *Dithiodiphenyllessigsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u. Mk. rektanguläre Kryställchen, F. 215°, unl. in W., zl. in Essigsäure, wl. in Ä. Ganz analog geben die beiden anderen Pentathioverbb. *Dithiodiglykolsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$, F. 100°, bzw. *Dithiodimilchsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 511—16. 21/10. 1906.) ROTH-Cöthen.

Erwin Gsäger, Über *p,p*-Dimethylbensilsäure (*p,p*-Tollidsäure). Die inzwischen auch von GATTERMANN (LIEBIGS Ann. 347. 364; C. 1906. II. 604) beschriebene *p,p*-Dimethylbensilsäure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, erhielt Vf. mit guter Ausbeute, als er einen Teil *p,p*-Dimethylbenzoin mit 2 Tln. 20%ig. KOH unter Durchsaugen eines Luftstromes bis zum Verschwinden des Oles kochte. Nadeln aus W.; F. 135°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 blutrot. — Ba-Salz, $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ba}$. Blättchen aus A. — Methyl ester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3$, aus d. K-Salz u. CH_3J bei 140°; Nadeln aus A.; F. 82°; ll. in A., Ä., Chlf. — Acetylderivat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{COOH}$. B. durch Erhitzen der S. mit Acetanhydrid auf 100°; Kryställchen aus PAe.; F. 92°; ll. und leicht verseifbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3589. 10/11. [September] 1906. Basel Univ.-Lab. I.) STELZNER.

J. Dekker, Über die Konstitutionsformel des Tannins (Berichtigung). Die von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2501; C. 1906. II. 678) aufgestellte Tannin-formel ist durch nebenstehende zu ersetzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3784. 10/11. [15/10.] 1906. SCHAUMDT.

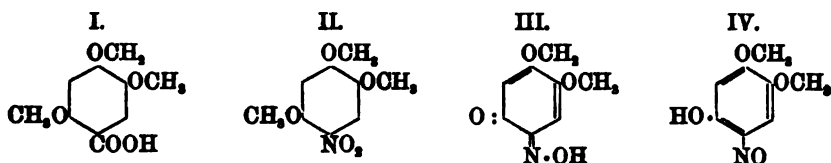


Haarlem. Lab. des Kolonial-Mus.)

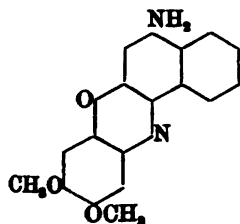
Rudolf Fabinyi u. Tibor Széki, Über die Einwirkung von Salpeter- und salpetriger Säure auf Asaronsäure. Nitroverbb. des Asarons sind nicht darstellbar, da dieser Aldehyd beim Zusammentreffen mit Salpetersäure stets verharzt; dagegen liefert die Asaronsäure (I) mit Salpeter- wie auch mit salpetriger S. gut definierte Derivate. Bringt man sie in Eg.-Lsg. mit HNO_3 zusammen, so wird das Carboxyl durch die Nitrogruppe verdrängt, u. es entsteht das 2,4,5-Trimethoxynitrobenzol (II). Bei der Einw. von Nitrit auf die wss. Lsg. der S. entwickelt sich ebenfalls CO_2 , gleichzeitig wird aber auch eine Methoxygruppe abgespalten, und man erhält das Chinonoxim (III), bzw. das tautomere Nitrosoderivat (IV.). — Daß in dieser sehr beständigen Substanz ein *o*-Chinon vorliegt, ist aus ihrer Fähigkeit zu schließen, mit Aminen und Aminophenolen Chinonimidfarbstoffe zu liefern.

Zur Darst. der Asaronsäure (I) suspendierten Vf. 15 g Asaron in einer sd. Lsg. von 40 g NaHCO_3 in 600 g Wasser und ließen unter stetem Umrühren innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde eine Lsg. von 35 g KMnO_4 in 500 g W. einfließen. Ausbeute ca. 65%, Asaronsäure (Nadeln vom F. 144°). — Tropft man etwa 81%ig. HNO_3 in eine gekühlte Eg.-Lsg. der Säure ein, so entwickelt die sich rasch rot färbende Fl. leb-

haft CO_2 , und nach etwa 2 Stunden hat sich fast die theoretische Menge des entstandenen *2,4,5-Trimethoxynitrobenzols* (II.) krystallinisch ausgeschieden. Hellgelbe



Krystalle aus A. oder Eg.; F. 130° ; II. in sd. A., Eg., Bzl., etwas schwerer in h. W.; swl. in Ä.; verpufft beim Erhitzen; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — Wird von $\text{Sn} + \text{HCl}$ zu *2,4,5-Trimethoxyanilin* (*Asarylamin*), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, reduziert. Schwach lila gefärbte, verfilzte Nadeln aus Bzl. und wenig Lg.; F. 95° ; wird an feuchter Luft rasch violett; II. in sd. Bzl., Ä., A.; das in W. II. Chlorhydrat färbt sich mit FeCl_3 intensiv blau. — *Benzoylderivat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; schwach lila gefärbte Nadeln aus A.; F. 138° . — Das Asarylamin kondensiert sich in konz. alkoh. Lsg. bei Ggw. einiger Tropfen starker HCl mit Asarylaldehyd zum *2,4,5-Trimethoxy-2',4',5'-trimethoxybenzalamilin*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$; grünlichgelbe Nadeln aus A.; F. $142,5^\circ$. — Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}\cdot\text{HCl}$. Rote Nadelchen aus verd. HCl. — Zur Gewinnung des *4,5-Dimethoxy-1,2-benzochinonoxims* (*4,5-Dimethoxy-1-nitroso-2-phenols*) (III. oder IV.) liefen Vff. zu einer sd. Lsg. von 10 g Asaronsäure in 120 g W. innerhalb einer Viertelstunde eine Lsg. von 15 g NaNO_2 in 40 g W. hinzutropfen; unter Entw. von CO_2 und nitrosen Dämpfen färbte sich die Fl. dunkelgelb, dann braunrot und begann, glitzernde, rubinrote Kryställchen abzuscheiden; aus dem Filtrat fällte HCl noch weitere Mengen des gleichen Prod., jedoch stark vermischt mit gleichzeitig entstandenen *2,4,5-Trimethoxynitrobenzol*, von welchem es durch seine Löslichkeit in Laugen leicht zu trennen war. Das Chinonoxim zers. sich beim Erhitzen unter Verkohlungs- und schwacher Explosion; in h. W. oder A. ist es wl., etwas leichter in sd. Eg.; Alkalien nehmen es rasch mit gelblicherer Farbe auf; A. scheidet das



Na-Salz in dunkelblauen, metallglänzenden Krystallen ab. — Beim Erhitzen mit α -Naphthylamin und Eg. entsteht ein violetter, in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Nuance l. Farbstoff, der ein *Aminodimethoxynaphthophenoxasim* der nebenstehenden Formel sein dürfte. — Die durch Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat bereitete *Acetylverb.* $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ des Chinonoxims ist weit leichter l. als dieses; gelbe Krystalle aus Eg.; F. $195\text{--}197^\circ$ unter Zers.; II. in sd. W., A. — Die entsprechende *Benzoylverb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ bildete sich

beim Erwärmen mit Benzoylchlorid bis zur Lsg.; hellgelbe, sehr dünne Nadeln aus verd. Essigsäure; F. $190\text{--}193^\circ$ unter Zers. — Die Reduktion des Chinonoxims mit Zinn und konz. HCl führte zum *4,5-Dimethoxy-2-aminophenol*. Krystalle aus A., die sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch oxydieren; F. 152° ; II. in Säuren und Alkalien; auf Zusatz von Alkalien wird die wss. Lsg. bräunlichblau; mit p-Nitrosodimethylanilin entsteht in essigsaurer Lsg. ein schön grüner Farbstoff. — *4,5-Dimethoxy-2-benzoylaminophenolbenzoesäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, entsteht beim Behandeln des Aminophenols mit Benzoylchlorid und konz. NaOH ; bräunlichlila gefärbte, sehr dünne Blättchen aus Eg.; F. 209° unter Zers.; zl. in sd. A.; durch sd. Alkalien nur schwer verseifbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3679—85. 10/11. [Okt.] 1906. Kolosvar. Chem. Lab. d. F.-J.-Univ.) STELZNER.

O. Simon, Über Cetrarsäure. II. Mitteilung. (Forts. von Arch. der Pharm. 240. 521; C. 1902. II. 1328.) Bei der Spaltung der Cetrarsäure mit Natronlauge und Zinkstaub bilden sich, wie Vf. bereits früher (l. c.) nachgewiesen hat, größere Mengen von Orcin und in geringer Menge zwei weitere mit A und B bezeichnete Spaltungsprodd. (s. u.). Bei der sorgfältigen Aufarbeitung des Phenolrohgemenges gelang es nun, noch ein zweites Phenol aufzufinden, das sich als identisch mit 1,2-Dimethylphendiol-3,5 (LIEBIGS Ann. 329. 301; C. 1904. I. 793) vom F. 135 bis 136° erwies. Dieser Körper liefert bei der vorsichtigen Bromierung in Ggw. von Chlf. (0,4 g Dimethylphendiol, 1,1 g Brom) ein Gemisch von Tribrom-1,2-dimethylphendiol-3,5, $C_8H_5O_3Br_3$, Krystalle, F. 112°, unl. in Bzl. und Dibrom-1,2-dimethylphendiol-3,5, $C_8H_5O_3Br_2$, Nadeln, F. 98°, l. in Bzl. Durch weiteres Bromieren mit überschüssigem Brom in Eg.-Lsg. gehen diese Krystalle in das l. c. erwähnte Ketotetrabromid, $C_8H_3O_3Br_4$ vom F. 129° über.

Das Spaltungsprod. A erhält man durch wiederholtes Auskochen des sich bei der Einw. von Natronlauge und Zinkstaub auf Cetrarsäure ergebenden, in verd. H_2SO_4 unl. Harzes mit W. Gelbe Nadeln aus Xylol oder verd. A., F. 129—132°, E. 121°, leicht sublimierbar in citronengelben Nadeln, ll. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Bzl. und PAe., wl. in h. W., l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe, färbt sich in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ grün. Der Körper ist methoxylfrei und kristallisiert ohne Krystallw. Mol.-Gew. 180, Zus. wahrscheinlich $C_{10}H_{11}O_3$. Anilid, $C_{10}H_{11}O_3 \cdot C_6H_5NH_2$, rote Nadeln, F. 184° unter Zers., l. in den organischen Lösungsmitteln mit intensiv gelber Farbe. Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eg.-Lsg. liefert das Spaltungsprod. A das oben erwähnte Ketotetrabromid, $C_8H_3O_3Br_4$ vom F. 129°. Das Spaltungsprod. A könnte demnach vom 1,2-Dimethylphendiol-3,5 durch Ersatz eines H-Atoms durch die die $CO \cdot CH_3$ -Gruppe abgeleitet werden, welche letztere bei der Einw. von überschüssigem Brom abgespalten wird.

Das Spaltungsprod. B erhält man durch Behandeln des bei der Einw. von Natronlauge und Zinkstaub auf Cetrarsäure entstehenden Phenolgemenges mit h. W. Gelbe Nadeln, F. 119—121°, liefern ein in orangegelben Prismen kristallisierendes Anilid von F. 189—190° (Zers.), und bei der Behandlung mit überschüssigem Brom in Eg.-Lsg. ein sodaunl. Bromid, derbe Prismen, F. 116—121°.

Läßt man überschüssiges Brom auf reine Cetrarsäure bei Ggw. oder Abwesenheit von Eg. oder Chlf. einwirken, so verwandelt sich das Gemisch im Laufe mehrerer Stunden in Nadeln, die man nach dem Umkrystallisieren aus h. Eg. oder absol. A. bei 181—185° schm., in allen Lösungsmitteln swl., in Sodalsg. langsam unter sehr träger CO_2 -Entw. l. sind. Da die Analysen nicht immer übereinstimmende Resultate lieferten, nimmt Vf. an, daß die Cetrarsäure zunächst 2 At. Brom aufnimmt und dann, hauptsächlich beim Umkrystallisieren des Bromids aus h. Lösungsmitteln, allmählich CO_2 abspaltet. Das Bromderivat ist noch methoxylhaltig, gibt aber mit alkoh. HCl nicht mehr die für Cetrarsäure charakteristische Blaufärbung. (Arch. der Pharm. 244. 459—66. 27/10. 1906. Leipz. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÖSTERBEHN.

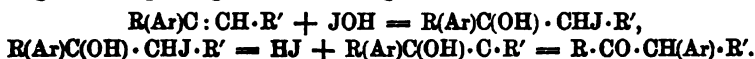
Frédéric Reverdin und Arthur Bucky, Nitrierung der p-Acetaminophenoxyessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetanisidids (Berichtigung). (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2679; C. 1906. II. 1187). Das Acetylierungsverf. mittels Acetanhydrid in Ggw. von W. ist zuerst von HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2962) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3784. 10/11. [15/10.] 1906.)

SCHMIDT.

N. Zelinsky und G. Stadnikow, Über eine einfache, allgemeine synthetische

Methode zur Darstellung von α -Aminosäuren. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 722—34. 3/11. 1906. — C. 1906. II. 41.) LUTZ.

Tiffeneau, *Über die Wanderung der Phenylgruppe; Art der Fixierung der unterjodigen Säure und der Abspaltung der Jodwasserstoffsäure.* (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 137. 989; C. 1904. I. 274.) Die l. c. beschriebene Wanderung der Phenylgruppe findet auch bei den KW-stoffen des Typus $R \cdot C(Ar) : CH \cdot R'$ u. $Ar \cdot CH : CRR'$ statt. — Typus $R \cdot C(Ar) : CH \cdot R'$: Durch Ersatz von R und R' durch H sind 3 Fälle möglich. 1. Typus $Ar \cdot CH : CH \cdot R$: Der KW-stoff $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 204—206°, erhalten durch Abspaltung von W. aus dem Alkohol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, bildet ein Jodhydrin, welches durch $AgNO_3$ in *Phenylisopropylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$, Kp. 222—223°, verwandelt wird. 2. Typus $R \cdot C(Ar) : CH_2$: KW-stoff, $CH_3 : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 198 bis 200°, D^o. 0,9138, entsteht bei der Dest. der S. $COOH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ unter n. Druck, diese wiederum durch Kondensation von Jodessigester mit Phenylbutanon. Das Jodhydrin dieses KW-stoffes geht unter dem Einfluss von $AgNO_3$ in *Benzylpropylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 237—239°, D^o. 0,9889, F. des Semicarbazons 189°, über. 3. Typus $R \cdot C(Ar) : CH \cdot R'$: Das Jodhydrin des KW-stoffes, $CH_3 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH_2$, spaltet HJ unter B. von *Methylphenylacetone* (DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1410; C. 1906. I. 22), D^o. 0,997, ab. Der homologe KW-stoff, $CH_3 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$, Kp. 199 bis 201°, erhalten durch Einw. von 2 Mol. CH_3MgJ auf Phenylbutanon, bildet ein Jodhydrin, welches durch $AgNO_3$ in *Äthylphenylacetone*, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2$, Kp. 225—227°, D^o. 0,979, F. des Semicarbazons 188°, verbindet sich nicht mit Bisulfit, verwandelt wird. — In allen diesen Fällen erfolgt die Anlagerung von JOH u. die darauffolgende Abspaltung von HJ in folgendem Sinne:



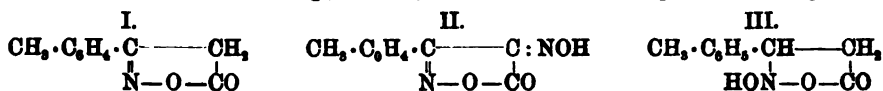
Typus $Ar \cdot CH : CRR'$: Das Jodhydrin des KW-stoffes, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)_2$, liefert bei der Einw. v. $AgNO_3$ ein komplexes Reaktionsprod., aus dem *Dimethylphenylacetaldehyd* u. das bei 213—215° sd. *Phenyläthylenoxyd*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH} \cdot O \cdot \overline{C}(CH_3)_2$, isoliert werden konnte. Wahrscheinlich erfolgt hier die Fixierung der JOH in 2 Richtungen unter B. der Jodhydrine, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot C(OH)(CH_3)_2$ und $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CJ(CH_3)_2$. Das erstere Jodhydrin liefert bei der Abspaltung von HJ das korrespondierende Äthylenoxyd, das letztere den Dimethylphenylacetaldehyd nach Umlagerung des zunächst entstehenden, unbeständigen Vinylalkohols:



Bei der Fixierung der JOH wählt die OH-Gruppe in erster Linie das am meisten substituierte und der Phenylgruppe am nächsten liegende C-Atom. Bei der Abspaltung der HJ bleibt die der Phenylgruppe benachbarte OH-Gruppe unter Wanderung der ersteren erhalten. Befindet sich die OH-Gruppe nicht in der Nähe der Phenylgruppe, so führt der Austritt der HJ zur B. von Äthylenoxyden. (C. r. de l'Acad. des sciences 143. 649—51. [29/10. 1906*.]) DÜSTERBEHN.

Theodor Posner u. H. Oppermann, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* III. *Über die Anlagerung von freiem Hydroxylamin an Homologe der Zimtsäure. Konstitution u. Derivate der β -Hydroxylamino- β -p-tolylpropionsäure.* Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung eines kürzlich veröffentlichten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3515; C. 1906. II. 1607), deren theoretische Ausführungen durch die Analogie der hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse bestätigt werden.

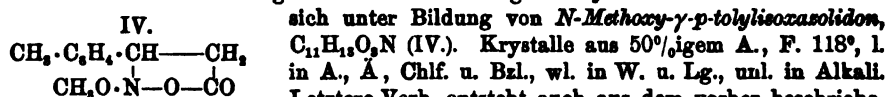
β-Hydroxylamino-β-p-tolylpropionsäure (*β-Hydroxylamino-p-methylhydrosimtsäure*), $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 75 ccm sd. Methylalkohol werden mit einer Lsg. von 2,3 g Na in 50 ccm Methylalkohol versetzt, gekühlt, filtriert und zu der klaren Lsg. 8 g p-Methylsimtsäure gefügt und 1 Stde. gekocht. Weiße Blättchen aus viel A., F. 195°, bei 170° Rosafärbung; l. in Eg. u. viel h. A., wl. in Bzl., Lg. u. W., ll. in Alkalien, Soda und SS. Reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. — ***Diäcetyl-β-hydroxylamino-β-p-tolylpropionsäure***, $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(CO \cdot CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Lg., F. 194°, l. in Soda u. Alkalien, unl. in verd. SS., ll. in A., Ä., Bzl., Eg. und h. Lg., wl. in k. Lg. u. W. Bei der Oxydation von 2,5 g der Hydroxylaminosäure mit einer stark ammoniakal. Lsg. von 4 g $AgNO_3$ in der Kälte entsteht *γ-p-Tolylisoxazol*, $C_{10}H_9O_2N$ (I.). Wird durch Eingießen in überschüssige verd. H_2SO_4 abgeschieden. Nadeln aus Lg., F. 133°, all. in A., Ä., Bzl. u. Eg., swl. in k. Lg., swl.



in k. PAe. u. W., ll. in Soda u. Alkalien, unl. in verd. SS. Löst man 1,7 g dieser Verb. mit verd. NaOH, versetzt mit 0,6 g $NaNO_2$ u. tropft unter Eiskühlung verd. H_2SO_4 zu, so entsteht *Isonitroso-γ-p-tolylisoxazol*, $C_{10}H_9N_2O_2$ (II.). Krystalle aus Bzl., F. 151°, ll. in A., Ä., Chlf. und h. Bzl., unl. in k. Lg. und W., ll. in Alkalien und Soda mit rosenroter Farbe.

β-Äthoxylamino-β-p-tolylpropionsäure, $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. 3 g der Hydroxylaminosäure werden mit je 6 ccm A. und konz. HCl $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, in W. gegossen und mit Soda genau neutralisiert. Weiße Nadelchen aus Lg., F. 87° bei langsamem Erhitzen, l. in A., Ä., Bzl. und h. Lg., swl. in W., ll. in Soda, Alkalien u. SS. Wird leicht, von freiem Alkali schon in der Kälte, verseift. Reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. unter B. des *γ-p-Tolylisoxazolons*. In gleicher Weise entsteht aus der Hydroxylaminosäure mit Methylalkohol und HCl ***β-Methoxylamino-β-p-tolylpropionsäure***, $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Farblose Nadelchen aus Lg., F. 92°. Von gleichen Eigenschaften wie die Äthoxylverb.

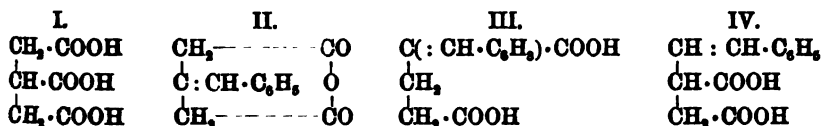
Löst man 1,7 g der freien Hydroxylaminosäure in verd. H_2SO_4 und tropft unter Eiskühlung eine Lsg. von 0,6 g $NaNO_2$ zu, so entsteht ***β-Hydroxylnitrosamino-β-p-tolylpropionsäure***, $C_{10}H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(OH)(NO)] \cdot CH_2 \cdot COOH$. Graugrüner Nd., F. roh bei 122°, ll. in A., Ä., PAe. und Bzl. Sehr leicht zersetzlich. Geht hierbei, am besten beim Erwärmen mit Bzl., unter Abspaltung von HNO in *N-Hydroxy-γ-p-tolylisoxazolidon*, $C_{10}H_{11}O_4N$ (III.), über. Farbl. Krystalle aus wenig A., F. 141° unter Zers., l. in A., Ä., Chlf. und Alkalien, wl. in W., Bzl. und Lg. Zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 unter B. von p-Methylsimtsäure. Analog entsteht aus der Methoxylaminosäure mit HNO_2 zuerst ***β-Methoxynitrosamino-β-p-tolylpropionsäure***, $C_{11}H_{13}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(OC_2H_5)(NO)] \cdot CH_2 \cdot COOH$. Fast farblos. Löst sich mit großer Vorsicht aus Lg. umkrystallisieren. F. 53°. Zers.



sich unter Bildung von *N-Methoxy-γ-p-tolylisoxazolidon*, $C_{11}H_{13}O_4N$ (IV.). Krystalle aus 50%igem A., F. 118°, l. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in W. u. Lg., unl. in Alkali. Letztere Verb. entsteht auch aus dem vorher beschriebenen N-Hydroxy-γ-p-tolylisoxazolidon (0,8 g) bei der Methylierung mit Alkali (0,16 g NaOH in 20 ccm W.) und Dimethylsulfat (0,5 g) in der Kälte. Die Konstitution der vorbeschriebenen Verb. ergibt sich aus den Ausführungen der früheren Arbeit (l. c.).

Kocht man die Hydroxylaminosäure längere Zeit mit alkoh. Hydroxylaminlag., so geht sie in die entsprechende Aminosäure über. Diese, β -Amino- γ -p-tolylpropionsäure (β -Amino-p-methylhydrosimtsäure), $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht am besten, wenn man 18 g p-Methylsimsäure mit einer klaren Hydroxylaminlag. aus 6 g Na in 200 ccm A. und 18 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig W. 5–6 Stdn. kocht. Farbloses, krystallinisches Pulver aus W., F. 226°, ll. in A., Ä., Bzl., zwl. in h., swl. in k. W., ll. in Alkalien und SS. — $Cu(C_{10}H_{11}O_3N)_2 + 4H_2O$. Himmelblaues Pulver. — β -Benzoylamino- β -p-tolylpropionsäure, $C_{17}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Entsteht nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Blättchen aus A., F. 210°, ll. in Eg., Chlf., h. A., wl. in W. und k. A., unl. in Ä., Bzl., PAe. — β -Ureido- β -p-tolylpropionsäure, $C_{11}H_{11}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. 3 g Aminosäure in 70 g h. W. werden mit 2 g Kaliumcyanat in wenig W. 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt u. nach dem Erkalten schwach angesäuert. Krystalle aus 50%ig. A., F. 210°, ll. in A., wl. in W., Bzl. und Lg. Löst man 4 g Aminosäure in 40 ccm W. + 6 g konz. HCl und tropft unter Eiskühlung die Lag. von 3,5 g $NaNO_2$ in 15 ccm W. ein, so entsteht β -p-Tolyl- β -oxypropionsäure, $C_{10}H_{11}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Krystallinisches Pulver aus Methylalkohol bei Zusatz von Ä., F. 185°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Kryställchen aus W., zll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3705–13. 10/11. [23/10.] 1906. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

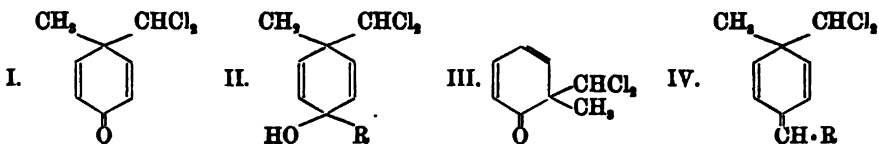
Hermann A. Müller, Über β -Benzalglutarsäure. Die von FITTIG unter Anwendung von Essigsäureanhydrid vergeblich versuchte Kondensation der Tricarbaldehydsäure (I) mit Aldehyden gelingt — allerdings nur mäßig glatt — mit Natriumäthylat. Mit Benzaldehyd wurde so eine Verb. $C_{13}H_{11}O_5$ gewonnen, die das β -Benzalglutarsäureanhydrid II. sein muß, da die Hydrolyse weder zur α -Benzalglutarsäure (III), noch zur Cinnamenylbernsteinsäure (IV.), die bereits bekannt sind, führte.



Der Aldehyd hat mithin unter Verdrängung des einen Carboxyls an der CH -Gruppe der Tricarbaldehydsäure eingegriffen. — Vf. überließ die mit $NaOC_2H_5$ versetzte Lsg. von S. und Aldehyd in absol. Ä. 30 Tage sich selbst, zers. dann mit angesäuertem W., verseifte das nach Entfernen von Solvens und unverändertem Aldehyd hinterbleibende Gemisch von Säureestern durch Kochen mit KOH, filtrierte von harzigen Nebenprodd. ab u. destillierte mit Wasserdampf. Das hierbei übergehende β -Benzalglutarsäureanhydrid erstarrte im Kühler zu stark lichtbrechenden Blättchen und krystallisierte aus PAe. in bei 44–45° schm. flachen, sehr langen Prismen. — Alkalien lösen das Anhydrid unter Salzbildung, beim Ansäuern erhält man aber das Anhydrid zurück. — Beim Kochen mit NaOH geht die β -Benzalglutarsäure in zwei neue SS. über vom F. 184° und 145°, die vielleicht *Benzylglutarsäuren* sind. — Beim Erhitzen mit Anilin entstand β -Benzalglutarsäureanil, $C_{18}H_{15}O_3N$; Blättchen aus A.; F. 90°. — Gleich der Verb. II. ist auch das *Benzoesäureanhydrid* — jedoch nur zum Teil — mit Wasserdampf unzers. flüchtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3590–91. 10/11. [Sept.] 1906. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

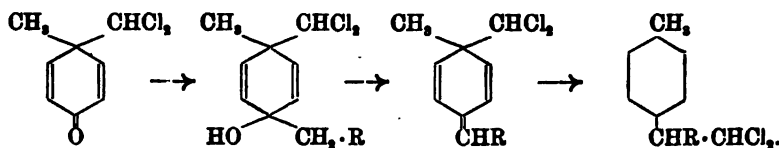
K. Auwers, Weiteres über gechlorte Alkohole der Dihydrobenzolreihe und ihre Umwandlungsprodukte. Wie Vf. früher mitgeteilt hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1697; C. 1905. I. 1641) gehen die aus dem Keton I. nach der GRIGNARDschen

Methode erhältlichen Alkohole II. leicht unter Abspaltung von W. in labile Verbb. über, die sich ihrerseits in isomere, stabile, aromatische Chloride umlagern. In der o-Reihe liegen nun die Verhältnisse ganz anders. Zwar entstehen auch aus dem Keton III. durch Einw. von Magnesiumjodmethyl u. -äthyl und Zers. mit W. Sub-



stanzen, die nach ihrer empirischen Zus. die entsprechenden Alkohole sein könnten, doch sind diese Verbb. sehr beständig, u. ihr chemisches sowie besonders ihr optisches Verhalten deutet darauf hin, daß in ihnen nicht die erwarteten tertiären Alkohole, sondern Oxyde vorliegen, die nur noch eine Doppelbindung im Molekül enthalten. — *Methylverb.*, $C_6H_{11}OCl_2$. Kp. 112—114°. Kp.₁₅. 121—122,5°. D₄²⁰. 1,202. Brechungsindex $n_D^{19} = 1,5023$. — *Äthylverb.*, $C_{10}H_{14}OCl_2$. Kp. 130—131°. D₄²⁰. 1,1860. Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5025$. Trägt man die beiden Verbb. in konz. H_2SO_4 ein, so lagern sie sich in isomere Verbb. um. Die *Äthylverb.* bildet ein noch nicht untersuchtes Öl, die *Methylverb.*, $C_6H_{11}OCl_2$, derbe Krystalle. F. 40—41°. Kp. 141—143°. D₄²⁵. 1,2254. Brechungsindex $n_D^{40} = 1,5149$. Das optische Verhalten spricht für die Ketonnatur dieser Verb. Alle erwähnten Substanzen werden durch Alkalien verändert und liefern dabei chlorhaltige oder chlorfreie ungesättigte Säuren und schließlich ungesättigte KW-stoffe.

Die Vers. in der p-Reihe sind inzwischen abgeschlossen worden. Insbesondere ist die Konstitution der durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen primär entstehenden labilen Zwischenprodd. mit Sicherheit aufgeklärt worden. Nach dem optischen Verhalten muß die Konstitution dieser Verbb. der Formel IV. entsprechen. In allen bisher untersuchten Fällen spielt sich somit bei den Derivaten der p-Reihe folgender Vorgang ab:



Die Zwischenprodd. sind daher allgemein als „p-Alkyldendrihydrobensolderivate“ oder wegen ihrer charakteristischen, semicyclischen Doppelbindung als „Semibenzolderivate“ zu bezeichnen. Charakteristisch ist für diese Verbb., daß sie durchweg eine höhere Molekularrefraktion, als sich theoretisch berechnet, und ein abnorm hohes molekulares Zerstreuungsvermögen besitzen. Da diese Eigenschaft nach zahlreichen Unterss. auf das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen zurückzuführen ist, werden hierdurch die angeführten Formeln gestützt. Auf die bisherigen Beobachtungen über diesen Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalischem Verhalten geht Vf. zum Schluß näher ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3748—57. 10/11. [22/10.] 1906. Greifswald. Chem. Inst.)

POSNER.

M. Konowalow, *Über einige Derivate der Dehydrocamphenylsäure*. Bei der Nitrierung des Camphens erwies es sich als notwendig, die Eigenschaften einiger Derivate der Dehydrocamphenylsäure festzustellen, um die Natur einiger Nitrierungsprodd. des Camphens aufklären zu können. — Die *Dehydrocamphenylsäure* wurde durch Erhitzen des Nitrierungsprod. des Camphens, $C_{10}H_{15}NO$ (vgl. Journ. russ.

phys.-chem. Ges. [2] 34. 44), mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) erhalten; rhombische Täfelchen vom F. 148,5—149° (aus Bzl. oder PAe.); krystallisiert aus A. in langen Nadeln. Eine Leg. von KMnO_4 in Soda wird nicht entfärbt; die Verb. hat also gesättigten Charakter. — Das Natriumsalz der Dehydrocamphenylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in langen Nadeln. — $\text{AgC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, wl. in W. — Das Chlorid der Dehydrocamphenylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OCl}$, ist durch Einw. von PCl_5 auf die freie S. zu erhalten; F. 37,5—38,5°; Kp_{15} . 116—117°; Kp_{45} . 229—230°. Ll. in Ä.; wird durch W. ziemlich schnell in die S. übergeführt. — Dehydrocamphenylsäure-äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$, wird aus dem Säurechlorid und A. dargestellt. Kann bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zers. destilliert werden. D_{15}^{20} . 1,0215; n_D^{15} = 1,47446. — Dehydrocamphenylsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ONH}_2$, konnte durch Einleiten von NH_3 in die äth. Leg. des Säurechlorids dargestellt werden; dünne Blättchen vom F. 114,5—115,5°; ll. in A. und Bzl., l. in Ä. und h. W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 718—21. 3/11. [7/3.] 1906. Kiew. Lab. des Polytechn.) LUTZ.

Kurt Lewinsohn, Über das Myrrhenöl. Untersucht wurden 3 Handelsöle u. ein aus Herabol-Myrrhe durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf selbst dargestelltes Öl. — Myrrhenöl I.: Gelbbraunes, dickfl., angenehm nach Myrrhe u. zugleich terpentinartig riechendes Öl, Kp_{15} . 56—190°, D^{15} . 1,015, $[\alpha]_D^{15}$ = — 40,3°, Rk. schwach sauer. Dem Öl konnte durch Natriumbisulfitleg. Cuminaldehyd, durch 5%ig. Sodalag. 0,143% Essigsäure, etwas Palmitinsäure u. eine geringe Menge einer ungesättigten, nicht flüchtigen S., durch 2%ig. Kalilauge 0,23% Eugenol und eine geringe Menge m-Kresol entzogen werden. Ester waren in nennenswerter Menge in dem Öl nicht vorhanden. 125 g des mit Kalilauge erschöpften Öles lieferten beim Verreiben mit 500 g PAe. 32% eines hellgelben, in A., Eg. u. Chlf. l., in Ä., Bzl. u. Toluol unl., in sd. Natronlauge u. Sodalag. langsam l. Harzes, welches sich in amyalkoh. Leg. durch Na fast vollständig zu einem wahrscheinlich mit Kadinen identischen Sesquiterpen reduzieren liefs. Das entharzte Öl konnte durch fraktionierte Dest. über Na in 3 Terpene $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ zerlegt werden, und zwar in Pinen, Dipenten und ein zur Gruppe des Limonens gehöriges Terpen, Kp_{20} . 78—80°, D^{20} . 0,847, $[\alpha]_D^{20}$ = + 80°; Tetrabromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_4$, rhombische Krystalle aus Essigester, F. 115°; Salzsäureadditionsprod., $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{HCl}$, grosse, durchsichtige, hellbraune Krystalle, F. 6°; Nitroschlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOCl}$, dunkelrotes, dickes, leicht zers. Öl.

Myrrhenöl II.: Gelbbraune, zähfl., angenehm nach Myrrhen riechende Fl., Kp_{15} . 52—200°, D^{15} . 1,007, $[\alpha]_D^{15}$ = — 51,25°, Rk. schwach sauer. Aus diesem Öl konnten isoliert werden: ca. 1% Cuminaldehyd, 0,9% Palmitinsäure, geringe Mengen von Essigsäure, 0,4% Eugenol, Spuren von m-Kresol, ca. 3% Harz, Pinen, Dipenten und ein nicht näher charakterisierbares Sesquiterpen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, dicke, fast farblose Fl., Kp_{15} . 151—154°, D^{21} . 0,911, $[\alpha]_D$ = + 30,4°, verharzt sehr leicht; Ausbeute 24%.

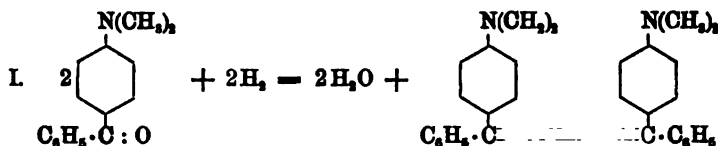
Myrrhenöl III.: Rotbraune, dicke, stark nach Myrrhe riechende Fl., Kp_{15} . 55 bis 212°, D^{15} . 1,0145, $[\alpha]_D^{15}$ = — 69,5°, Rk. schwach sauer. Cuminaldehyd liefs sich in diesem Öl nicht nachweisen. Erhalten wurden dagegen 0,6% Palmitinsäure, geringe Mengen von Essigsäure und Eugenol, ca. 1% m-Kresol, 7,5% Harz, 1% Pinen, 11% Dipenten und ein dem Kadinen sehr ähnliches Sesquiterpen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, hellgelbe, dicke, angenehm aromatisch riechende, sehr leicht verharzende Fl., Kp_{15} . 163—168°, D^{20} . 0,926, $[\alpha]_D^{20}$ = + 22,75°; Salzsäureadditionsprod., $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\cdot 2\text{HCl}$, farblose, lange Nadeln aus Essigester, F. 115—117°.

IV. Selbstdargestelltes Myrrhenöl: Weingelbes, angenehm riechendes Öl, D^{20} . 1,001, D^{20} . 0,997, $[\alpha]_D$ = — 70,25°, Rk. neutral; Ausbeute 2,8%. Aus diesem Öl konnten 0,5% Cuminaldehyd, 0,5% Eugenol, kleine Mengen m-Kresol, dagegen keine freien SS., kein Sesquiterpen und kein Harz isoliert werden. Die

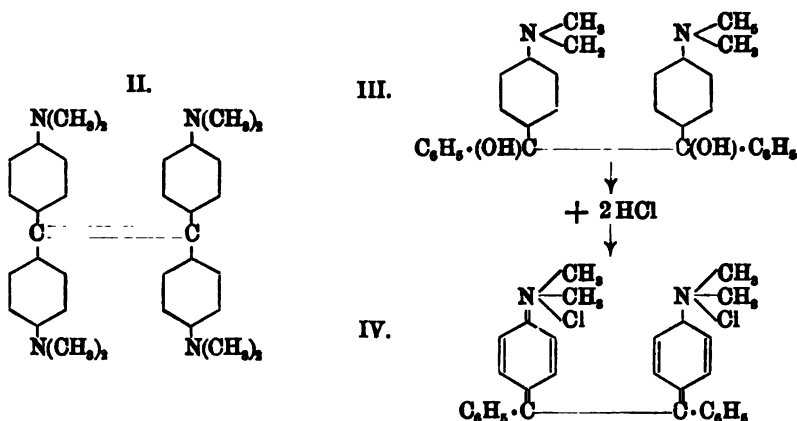
Verseifung des Öles lieferte Palmitinsäure und Essigsäure, die fraktionierte Dest. über Na Pinen u. *d*-Limonen.

Die Zus. des Myrrhenöles ist also eine wechselnde, bedingt durch die Herkunft des Myrrhenharzes, die Darstellungsweise des Öles und das Alter desselben. Ob das Dipenten als solches von vornherein in dem Myrrhenöl vorhanden ist, oder ob es sich erst aus dem Pinen, bezw. Limonen bildet, u. ob das neue Terpen, $C_{10}H_{16}$, nicht eine Übergangsstufe vom Limonen zum Dipenten ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Immerhin hat diese Annahme eine große Wahrscheinlichkeit für sich. (Arch. der Pharm. 244. 412—35. 27/10. 1906. Berlin. Pharmas. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Richard Willstätter und Max Goldmann, *Über Aminoderivate des Tetraphenyläthylens (X. Mitteilung über Chinoide)*. (Vgl. WILLSTÄTTER, BENZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3482; C. 1906. II. 1647.) *Reduktionen von Benzophenonen zu Tetraphenyläthylenderivaten*. Aminobenzophenone lassen sich in salzsaurer Lsg. mittels Sn reichlich, manchmal sogar fast ausschließlich zu O-freien Basen reduzieren; aus p-Dimethylaminobenzophenon entsteht p-Tetramethyldiaminotetraphenyläthyl (I); die analoge Umwandlung erfährt die Sulfosäure des Aminoketons, und



das MICHLERSche Keton geht glatt in Octomethyltetraaminotetraphenyläthyl (II) über. Die Rk. führt nicht über das Hydrol; aus diesem, z. B. dem Hydrol aus p-Dimethylaminobenzophenon entsteht mit Sn und HCl kein Äthyl. Auch das Methanderivat ist nicht Zwischenprod., Dimethylaminodiphenylmethan kondensiert sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit dem Keton. Zwischenprod. ist vielmehr das Pinakon (III), mit Sn u. HCl geht es glatt in Tetramethyldiaminotetra-



phenyläthyl (I) über, die unter reaktionsförderndem Einfluß stehenden OH-Gruppen an den benachbarten C-Atomen werden wegreduziert.

Farbsalze in der Tetraphenyläthanreihe. Die erwähnten Abkömmlinge des Tetraphenyläthylens u. -äthans zeigen merkwürdige Übergänge in chinoide Derivate. Tetramethyldiaminotetraphenyläthyl und seine Disulfosäure geben in

saurer Lsg. mit Oxydationsmitteln tiefrote, die Octomethyltetraaminverb. schmutzig violette Färbungen. Nach der Analogie mit dem WURSTERSchen Salze und den gelben Chinonimoniumsalzen (WILLSTÄTTER, KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3761; C. 1904. II. 1545) wird wohl wie Benzol und Diphenyl auch Tetraphenyläthylen chinoid. Diese Annahme wird bestätigt durch das Verhalten des Pinakons III., dieses löst sich farblos in Mineralsäuren, aber schon beim Stehen in der Kälte wird die saure Lsg. rot und nimmt allmählich die intensive Farbe des Oxydationsprod. von Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen an; es reagiert demnach als doppeltes Carbinol des doppelchinoiden Tetraphenyläthanfarbstoffs (vgl. IV.).

Experimenteller Teil. *Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen*, $C_{20}H_{20}N_2$ (I). Aus 15 g p-Dimethylaminobenzophenon, gelöst in 150 ccm konz. HCl und 50 ccm A. u. 30 g Stanniol. Glänzende, citronengelbe Nadeln (aus Bzl. oder Chlf. + Ä. oder PAe.), F. 224—225°, zers. sich über 300°; swl. in A., Ä., Lg., PAe.; ll. in Chlf. u. h. Bzl. (10 g k. Bzl. lösen bei 5° 0,16 g); ll. in h. Amylalkohol u. Anilin, ll. in Mineralsäuren; gibt in saurer Lsg. mit $FeCl_3$ prächtige, tiefrote Färbung. — HCl-Salz; farblose Nadeln. — H_2SO_4 -Salz; farblose Nadeln. — Pt-Salz; dunkelrotbraun, unl. — Hg-Salz; dunkelrotbraun, unl. — *Tetramethyldiaminotetraphenyläthylenglykol*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$ (II). Aus 10 g p-Dimethylaminobenzophenon in 100 ccm Eg. und 20 g Zinkstaub bei eintägigem Schütteln. Mkr. Spießse (aus Chlf. + A.), F. 186—187°, anscheinend unter Spaltung; swl. in A., Ä., PAe.; l. in Bal., Toluol und Amylalkohol; ll. in Chlf., Lg. und Pyridin; färbt sich an der Luft oberflächlich gelb; die farblose Lsg. in konz. HCl oder 50%iger H_2SO_4 wird beim Stehen, rascher beim Erwärmen rot, l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe; beim Verdünnen der Lsg. mit W. fallen schwerer l., farblose, rhombenförmige und achteckige, in Amylalkohol weniger l. Blättchen vom F. 255—256° aus; die gleiche Verb. entsteht auch bei der Reduktion mit konz. HCl, A. und Sn als Nebenprod. neben dem Hauptprod. Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen. Geht beim Kochen mit A. in ein *Pinakolin* $C_{20}H_{20}ON_2$ über. Rhombenförmige Blättchen (aus Chlf. + A.), F. unscharf 214—217°, ll. in Chlf.; swl. in A. u. Äthylalkohol; l. in h. Bal. u. Amylalkohol; swl. in Ä. u. PAe.; ll. in verd. Säuren. — HCl-Salz; weißse, seidglänzende, längliche, sechseckige Blättchen; mäßig l. — *p-Dimethylaminobenzohydrolyäthyläther*, $C_{17}H_{21}ON$ = $C_6H_5CH(OC_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Aus p-Dimethylaminobenzohydroly und A. in saurer Fl. Farblose, schwach benzaldehydartig riechende Nadeln (aus niedrigd. PAe.), F. 37—37,5°, K_{p14} 206—208°, spielend l. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in k., konz. HCl farblos, in der Hitze gelb u. tingierend; gibt mit konz. H_2SO_4 intensive Rotfärbung.

p-Dimethylaminobenzophenon-m-sulfosäure, $C_{15}H_{15}O_4NS + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$. Ist die im DRP. 41571 (Farbwerke) erwähnte Dimethylaminobenzophenonsulfosäure. Man erhitzt 80 g p-Dimethylaminobenzophenon mit 220 g rasch. H_2SO_4 3 1/4 Stdn. auf 130° und gießt in 1/4 l kaltgesättigte $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. Triklime (ZAMBONINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3773), farblose Krystalle (aus konz. H_2SO_4 + W.), F. 296—298° unter Zers., gibt das H_2O über H_2SO_4 ab, l. in ca. 65 Tln. h. W., fast unl. in Alkoholen, Eg. und indifferenten Solvenzien; die wss. Lsg. ist schwach gelb; reagiert sauer, zers. Carbonate u. bildet auch mit schwachen Basen Salze; die sodaalkal. u. schwefelsaure Lsg. entfärben $KMnO_4$ -Lsg. — Salze. Die wss. Lsg. der Salze ist intensiv gelb; das NH_4 -Salz reduziert in der Wärme Silberlsg.; die Alkalisalze sind schon bei Ggw. von wenig freiem Alkali swl. — $(C_{15}H_{14}O_4NS)_2Ba$; kurze, schwefelgelbe Prismen (aus h. W.). — $(C_{15}H_{14}O_4NS)_2Ca$; seidglänzende, hellgelbe Nadeln, krystallwasserhaltig und rasch verwitternd, mäßig l. in der Hitze. — $C_{15}H_{14}O_4NSAg$; schwach gelbe Nadelaggregate, wenig l. in h. W. — *Oxim*, $C_{15}H_{14}O_4N_2S$. Weißse, seidglänzende Nadeln, F. unter Zers. wie die Sulfosäure; l. in ca. 75 Tln. h. W., fast unl. in anderen Lösungsmitteln; krystalli-

siert wasserhaltig, verwittert rasch u. wird an der Luft bald wasserfrei; seine Alkalisalze werden durch viel überschüssiges Alkali nicht gefällt. — Ba-Salz, löslicher als das der freien Säure. — *Tetramethyldiaminotetraphenyläthylendisulfosäure*, $C_{30}H_{30}O_6N_4S_2 = \{C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H\}_2$. Aus p-Dimethylaminobenzophenon-m-sulfosäure, gelöst in konz. HCl und Sn. Tritt in zwei Modifikationen auf, in farblosen Täfelchen oder Blättchen von rhomboederähnlichem Umriss beim langsamen Abkühlen der wss. Lsg., aber in langen weißen Nadeln beim raschen Abkühlen, Anreiben und Impfen; beide Formen enthalten Krystallwasser u. verlieren es zwischen 100 und 120°; l. in k. W., ll. in h., wl. in k. A.; die rhomboedrische Form löst sich in W. von 50—60° langsamer auf als die nadelige; die Lsgg. zeigen stark bitteren Geschmack; gibt mit sauren oder neutralen Oxydationsmitteln blutrote Lsgg., die durch Reduktionsmittel u. Alkalien sofort entfärbt werden. — Die Salze sind gelb gefärbt. — $(C_{30}H_{30}O_6N_4S_2)_2Ca$; mkr. Prismen (aus h. W.), wird leicht teigig, sl. in h. W. — *Octomethyltetraaminotetraphenyläthyl* (II). Das Zinndoppelsalz entsteht aus 5 g MICHLERSchem Keton, 75 ccm HCl und 9 g Stanniol. Blafs grünlichgelbe Prismen mit bläulichem Schimmer (aus Bzl. + PAe.); swl. in A., Ä. und Lg., l. in Aceton, ll. in Chlf., Bzl. und Eg.; die Lsg. in Chlf. ist rot u. zeigt grüne Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3765—76. 10/11. [22/10.] 1906. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) BLOCH.

Eug. Grandmougin, *Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel*. (II. Mitteilung.) Ausser zur Konstitutionsbest. von Azofarbstoffen durch Reduktion (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2494; C. 1906. II. 832) ist Hydrosulfit auch als Ersatz für SnCl₂ bei präparativen Arbeiten verwendbar. Z. B. reduziert man zur Darst. von β -Naphthochinon 100 g Orange II mit 100 g Na-Hydrosulfit konz. (B. A. & S. F.) in $\frac{3}{4}$ l sd. W., saugt vom Aminonaphthol ab und oxydiert dieses mit Na₂Cr₂O₇ in verd. H₂SO₄. Aus der sulfithaltigen Mutterlauge lässt sich durch Zus. von HCl Sulfanilsäure gewinnen. — Aus Benzolazo- α -naphthylamin erhält man 1-4-Naphthylendiamin, das durch Vakuumdest. nahezu farblos und beständig zu erhalten ist; F. 120°. Durch Oxydation liefert es ein tiefes und echtes Braun. — Schwieriger erfolgt die Reduktion der Nitrogruppe unter B. von Aminen. Nitrobenzol gibt in schlechter Ausbeute Anilin, o-Nitrophenol weisses, krystallisiertes o-Aminophenol, F. 174°. — Chinone werden glatt zu den entsprechenden Hydrochinonen reduziert. Aus Benzochinon entsteht Hydrochinon, aus β -Naphthochinon β -Hydronaphthochinon, aus Phenanthrenchinon Phenanthrenhydrochinon. Zur Darst. von Oxanthranol erhitzt man 2 g Anthrachinon in 20—25 g A. mit einer wss. Lsg. von 5 g Hydrosulfit. — Benzil gibt in alkoh. Lsg. Benzoin. — Die B. von Dimethylsulfon aus Dimethylsulfat und Hydrosulfit (BINZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3549; C. 1904. II. 1376) dürfte nicht durch Veresterung der hydroeschwefligen S., sondern durch Reduktion des Dimethylsulfats zu erklären sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3561—64. 10/9. [1/10.] 1906. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Eug. Grandmougin, *Einwirkung von Diazoverbindungen auf die α -Oxynaphthoesäure*. Diazoverbb. wirken auf α -Oxynaphthoesäure ähnlich der salpetrigen S. unter Abspaltung der CO₂H-Gruppe ein. Aus 2 Mol. Phenyl Diazoniumchlorid u. 1 Mol. α -Oxynaphthoesäure oder durch Einw. von 2 Mol. Phenyl Diazoniumchlorid auf Benzolazo- α -oxynaphthoesäure entsteht α -Naphtholdisazobenzol; Krystalle (aus Chlf.-A.). Die Acetylverb. bildet braune Krystalle, F. 159—160°, ll. in Eg., wl. in A. — Benzolazo- α -oxynaphthoesäure, C₁₇H₁₃O₅N₃, braune, grüne, schimmernde Nadeln (aus verd. A.), F. 194° unter Gasentw.; l. in konz. H₂SO₄ mit rotvioletter Farbe, die auf Zu-

satz von wasserfreier H_2BO_3 in Rot umschlägt. *Acetylverb.*, orangefarbene Krystalle mit blauem Reflex (aus A. oder Eg.), F. 124°.

Durch Spaltung der Benzolazo- α -oxynaphthoesäure mit Hydrosulfit (cf. voranstehendes Ref.) entsteht neben Anilin *Aminooxynaphthoesäure*; farblose Nadeln (aus viel Eg.) wl. in organischen Solvensien. Die Lsg. in Alkalien dunkelt stark nach; aus der Lsg. in verd. HCl fällt konz. HCl krystallinisches Hydrochlorid. Durch Erhitzen im HCl-Strom entsteht salzsaures Aminonaphthol, mit HNO_3 Naphthochinon. — Bei der Hydrosulfitspaltung von α -Naphtholdisazobenzol entsteht wahrscheinlich 1-2-4-Diaminonaphthol; farblose Krystalle, die sich an der Luft sehr leicht oxydieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3809—11. 10/11. [13/10.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechn.) BLOCH.

K. Gorter, *Die Baptisia-Glucoside*. (Forts. von Arch. der Pharm. 235. 301. 321. 494; C. 97. II. 429. 709. 1077). Aus einer Wurzel, die angeblich aus Baptisia tinctoria RBr stammte, hat Vf. durch Extraktion mittels 93, später mit 50% ig. A. ca. 1% Pseudobaptisin isolieren können. Das Pseudobaptisin, $C_{27}H_{30}O_{14}$, krystallisiert aus verd. A. in der Regel mit 4 Mol. W., von denen es über H_2SO_4 2½ Mol. verliert. Das wasserhaltige Glucosid scheidet sich aus der methylalkoh. Lsg. nach 12stündigem Stehen entgegen der früheren Angabe des Vfs. nicht mit 1½ Mol. W. + CH_3OH , sondern in wasserfreiem Zustande wieder aus. Das wasserfreie Pseudobaptisin ist in Methylalkohol viel schwerer l., als das wasserhaltige Glucosid; unter geeigneten Umständen, z. B. durch Impfen, läßt sich das wasserfreie Pseudobaptisin auch aus anderen Lösungsmitteln abscheiden. Wasserfreies Pseudobaptisin ist unl. in Aceton u. CCl_4 , langsam l. in verd. A., swl. in Methylalkohol, ll. in h. Nitrobenzol u. 5% ig. Natronlauge, wird aber aus letzterer Lsg. zum Unterschied gegen Pseudobaptigenin durch NaCl nicht gefällt. Beim Erhitzen im Vakuum zers. sich das Pseudobaptisin allmählich in einen gelben Sirup und Pseudobaptigenin, ebenso wird es durch Säuren und Emulsion hydrolysiert.

Das Pseudobaptigenin ist unl. in W., CCl_4 und Essigester, swl. in sd. 96% ig. A., l. in w. Eg. und Nitrobenzol, krystallisiert aus letzterem in Nadelchen vom F. 298°, der durch Kochen der Substanz mit A. und wenig H_2SO_4 auf 303—304° steigt. Das Pseudobaptigenin ist ll. in verd. Natronlauge und scheidet sich aus dieser Lsg. auf Zusatz von NaCl als Na-Verb. in büschelförmigen Nadeln von der Zus. $C_{11}H_{11}O_8Na \cdot H_2O$ wieder ab, die bei 125° wasserfrei werden und in W. unter hydrolytischer Zers. trübe l. sind. In w. NH_3 ist das Pseudobaptigenin ebenfalls l. und scheidet sich aus der Lsg. nach längerem Stehen in farblosen Nadeln von F. 304° wieder ab. FEHLINGSche Lsg. wird durch das Pseudobaptigenin nicht, ammoniakalische Silberlsg. nur schwach reduziert. Mit Phenylhydrazin reagiert das Pseudobaptigenin nicht, mit Jodäthyl bildet es, in Form seiner Na-Verb. angewandt, einen Körper von der Zus. $C_{11}H_{10}O_8$, Nadeln, F. 169°, ll. in h. A. färbt sich in Acetonlsg. mit $FeCl_3$ nicht. (Arch. der Pharm. 244. 401—5. 27/10. [Juli] 1906. Baitenzorg, Java.) DÜSTERBEHN.

F. v. Hemmelmayr, *Über das Elaterin*. (Vgl. THOMS, Stuttgarter Naturforschervers. 1906; BERG (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 435; C. 1906. II. 610; vgl. auch POLLAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3380; C. 1906. II. 1765. d. Ref.) Vf. hat für aus A. oder aus Eg. krystallisiertes Elaterin die Formel $C_{24}H_{34}O_8$ gefunden; die Formel wird gestützt durch diejenige für das Bromelaterin, $C_{24}H_{32}O_8Br$. Das Elaterin gibt mit essigsäurem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. ein Dihydrazon, was auf 2 Carboxylgruppen hinweist, von denen eine einer Aldehydgruppe angehört. Durch Erhitzen mit alkoh. H_2SO_4 wird Elaterin gespalten in Essigsäure u. ein Phenol, Elateridin, $C_{22}H_{32}O_8$, das sich in KOH auflöst, beim Einleiten von CO_2 in die Lsg.

aber wieder abgeschieden wird. Beim Kochen mit KOH liefert Elaterin, wohl durch Oxydation der Aldehydgruppe, eine S., die *Elaterinsäure*. Dies Verhalten des Elaterins gegen KOH kann auch anders erklärt werden als durch Annahme zweier Lactonringe nach THOMS. — Von den 6 O-Atomen des Elaterins wären 2 in Carbonyl-, 2 in Hydroxyl- (Elaterin gibt eine Diacetylverb.) und 2 in einer $O\cdot C_2H_5\cdot O$ -Gruppe enthalten. Der Vf. vermutet, daß es in Beziehung zu den Terpenen steht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3652—53. 10/11. [13/10.] 1906. Graz. Lab. d. Landesoberrealschule.)

BLOCH.

Hans Telle, Über Kamala und Rottlerin. (Vgl. PERKIN, J. Chem Soc. London 63. 975; 67. 230; C. 93. II. 589; 95. I. 652). Zur Darst. des Rottlerins zog Vf. Kamala zunächst so lange mit Ä. aus, bis das ablaufende Lösungsmittel nur noch gelblich gefärbt erschien, kochte die mit Ä. erschöpfte Kamala darauf 2—3mal mit Bzl. aus, engte die beiden Auszüge ein und kristallisierte das sich abscheidende Rottlerin aus Bzl., Chlf. oder Toluol um. Ausbeute 10—12%. Lachsfarbene Nadeln oder Platten, F. 203—204°, ll. in Ä., Chlf., A., Bzl., Essigester, swl. in Eg. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{11}H_{10}O_8$, die Best. des Mol.-Gew. nach BAUMANN u. FROMM ergab im Mittel 486. Die PERKINSche Rottlerinformel $C_{11}H_{10}O_8$ kann also zurzeit noch nicht als ganz sicher feststehend betrachtet werden.

Bei der Spaltung des Rottlerins mittels Barythydrat entsteht *Methylphloroglucin* in einer Menge von 10—15% und *ψ-Rottlerin*, $(C_{11}H_{10}O_8)_n$, prachtvolle violettbraune, zu Drusen vereinigte Rhomboeder aus Chlf. + absol. A., F. 235°. Andere Homologe der Phloroglucinreihe bildeten sich hier nicht. — Durch 10 stündiges Erhitzen von 50 g Rottlerin mit 100 g Zinkstaub und 250 g 15%ig. Natronlauge auf dem Wasserbade wurden als Spaltungsprodd. erhalten: *Methylphloroglucin*, *Dimethylphloroglucin*, eine geringe Menge einer krystallinischen S. vom F. 185—185,5°, reichliche Mengen von *Hydrosimtsäure* und *Essigsäure*. Die Ggw. von Trimethylphloroglucin unter den Spaltungsprodd. ist höchst wahrscheinlich, dagegen konnte n. Phloroglucin nicht aufgefunden werden. — Die Spaltung des Rottlerins mit 2%ig. Natronlauge und Zinkstaub lieferte *Trimethylphloroglucin* und eine geringe, zur Analyse nicht ausreichende Menge eines anscheinend der Camphergruppe angehörenden Körpers vom F. 170—172°.

Das Rottlerin schließt sich also in seinem ganzen Verhalten eng an die Körper der Filixsäurereihe an. Das gleichzeitige Auftreten der 3 Homologen des Phloroglucins dürfte wie bei den Filixkörpern auf die Verkettung eines Mono- und Dimethylphloroglucinmoleküls durch eine Methylengruppe zurückzuführen sein. (Arch. der Pharm. 244. 441—58. 27/10. 1906. Leipsig. Pharmakol. Inst. der Univ.)

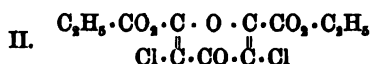
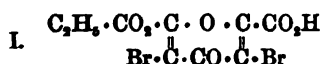
DÜSTERBEHN.

W. Vaubel, Über die Molekulargröße des Indigos. Die Differenz zwischen dem von E. BECKMANN und W. GABEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2611; C. 1906. II. 1200) gefundenen einfachen Werte für die Molekulargröße des Indigos in gefrierendem Phenol u. dem vom Vf. (Chem.-Ztg. 25. 725; Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie I. 39; C. 1901. II. 779; 1902. I. 936) ermittelten doppelten Werte erklärt sich zugunsten des ersteren wie folgt: Vf. hatte nach den Zahlen von BECKMANN u. GABEL bei seinen Verss. die maximale Lösungsgrenze des Phenols für Indigo bereits um etwas überschritten, bei der Berechnung des Mol.-Gew. aber nicht hierfür, sondern für die Wasseraufnahme des Phenols eine Korrektur angebracht. Unter Berücksichtigung des Maximums der Löslichkeit ergibt sich aus seinen früheren Versuchsdaten nunmehr ebenfalls der richtige Wert für das einfache Molekül. — Im übrigen haben die Verss. von BECKMANN und GABEL die früheren Vermutungen und Versuchsergebnisse des Vfs. bestätigt. Auch das *Indigorot* besitzt in gefrierendem p-Toluidin

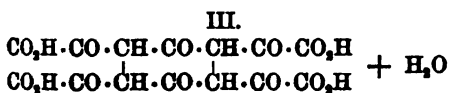
das doppelte Mol.-Gew. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3587—88. 10/11. [9/10. 1906]. Darmstadt.) HAHN.

Franz Feist, *Über gebromte γ -Pyrone und ihre Hydroperbromide*. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von HANTZSCH und DENSTORFF (LIEBIGS Ann. 349. 1; C. 1906. II. 1197), weist der Vf. auf seine gemeinsam mit BAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3562; C. 1905. II. 1676) angestellten Unterss. über die „Hydroperhalogenide“ bei γ -Pyrone hin. Aus ihnen ergibt sich folgendes. 1. Die typischen Eigenschaften der Hydroperbromide der γ -Pyrongruppe waren schon vor der HANTZSCHschen Publikation bekannt. — 2. Neben der Addition von Halogen u. Halogenwasserstoff erfolgt bei genügender Konzentration des Halogens auch Substitution; das entstandene Hydroperbromid liefert bei der Spaltung neben dem Ausgangsprod. dessen Kernhalogensubstitutionsprodd. — 3. Durch Eintritt von Brom an den Pyronring wird die Basizität des Pyrons und Dimethylpyrons stark herabgesetzt. Das Dibromdimethylpyron und das Dibrompyron bilden keine wasserbeständigen, bromwasserstoffsauren Salze, während die Monobromderivate noch solche Salze geben können, aber aus ihren wss. Salzlsgg. durch Chlf. extrahiert werden. Trotz der verminderten Basizität bestehen also nach den früheren Unterss. des Vfs. entgegen der Ansicht von HANTZSCH u. DENSTORFF Hydroperbromide der genannten Verbb.

Der Vf. berichtet über Halogensubstitutionsprodd. des Chelidonsäureesters. — Bei der Einw. von Brom auf den Acetondioxalester entsteht neben dem Dibromchelidonsäureester die *Dibromchelidonestersäure* (I); sie stellt einen weißen Nd. dar, enthält 2 Mol. Krystallwasser, schm. wasserhaltig bei ca. 85° u. wasserfrei bei 182 bei 183°. — Durch Einw. von Cl auf den *Acetondioxalester* in OCl_4 -Lsg. erhält man Oxalsäure und scharf riechende Öle (gechlortes Aceton) neben sehr geringen Mengen *Dichlorchelidonsäureester* (II). Dieser Ester bildet sich neben dem *Chlor-*



chelidonsäureester aus Acetondioxalester in absol.-äth. Lsg. durch Sulfurylchlorid. Die beiden Ester lassen sich zunächst durch Schm. auf dem Wasserbade trennen und dann durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. oder CS_2 reinigen. — *Dichlorchelidonsäureester* (II). Schuppen aus PAe. oder CS_2 ; kompakte Krystalle aus Methylalkohol; F. 137—138°; wl. in w. PAe. und CS_2 . — *Chlorchelidonsäureester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_6$. F. 77°; l. in CS_2 und PAe. — Beim Erwärmen von Acetondioxalester mit einer Lsg. von Jod in Eg. wird eine Säure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{14}$, als gelbes Pulver erhalten; sie zers. sich oberhalb 250°, ohne zu schm.; l. in NH_3 , Alkalien und Soda mit rötlicher Farbe, swl. in Essigester, Pyridin, Chlf., Bzl., l. in Eg. und A.; wird aus den alkal. Lsgg. durch SS. nur allmählich ausgeschieden; gibt mit FeCl_3 keine Färbung. Sie hat die mutmaßliche Zus. der Formel



III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3659—64. 10/11. [22/10.] 1906. Kiel. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

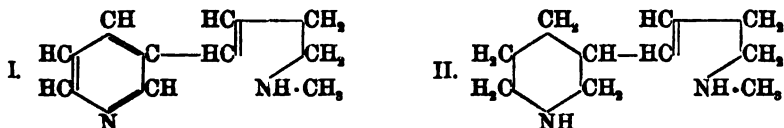
Carl Bülow u. Max Desenise, *Über die Kombination von Phthalylacetylaceton mit Pyrogallol*. Wie zuerst BÜLOW und WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1189; C. 1901. I. 1326) nachgewiesen haben, reagieren 1,3-Diketone u. ihre in der Methylengruppe monoalkylierten Analogen, die sich noch in Ketonole $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot$

lich u. nur durch die Annahme zu deuten, daß das betreffende Ausgangsmaterial mit der 5-Nitroverb. stark verunreinigt war.

Das 6-Nitrochinolin bleibt selbst bei tagelangem Kochen mit konz. HNO_3 oder mit Salpeterschwefelsäure unverändert; bei 10-stdg. Erhitzen mit den berechneten Mengen KNO_3 und H_2SO_4 auf $130-140^\circ$ im zugeschmolzenen Rohr liefert es dagegen ein Gemisch von bei 154° schm., auch aus 2,4-Dinitroanilin nach der SKRAUP'schen Rk. erhältlichem 6,8-Dinitrochinolin (vergl. weiter unten) mit einem, bezüglich der Konstitution noch nicht aufgeklärten isomeren (6,?)-Dinitrochinolin, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$; gelbe, bei 185° schm. Flocken; ll. in A., Bzl., Chlf.; sublimierbar; färbt sich mit verd. NaOH rot; vereinigt sich auch bei 150° nicht mit CH_3J . — Das 7-Nitrochinolin ist weit leichter nitrierbar als die p-Verb. u. gibt schon bei 6-stdg. Kochen mit rauch. HNO_3 + konz. H_2SO_4 reichliche Mengen von 5,7-Dinitrochinolin (gelbliche Blättchen aus Bzl., die in weißen Nadeln sublimieren; F. 175°) u. einem neuen (7,?)-Dinitrochinolin, das sich in weißen, ebenfalls leicht sublimierbaren Flocken vom F. 225° ausscheidet u. sich in verd. NaOH mit gelber Farbe l. — Auch diese beiden m-Dinitroderivate reagieren nicht mit CH_3J . — Aus dem 8-Nitrochinolin wurde bei 20-stdg. Kochen mit Salpeterschwefelsäure in nahezu quantitativer Ausbeute das schon erwähnte 6,8-Dinitrochinolin erhalten; Spießse aus A., dicke Tafeln aus Bzl.; F. 154° ; Lsg. in w. verd. NaOH rot; addiert ebenfalls kein CH_3J . — Die Stellung der zweiten Nitrogruppe in den beiden neuen Dinitrochinolinen ist noch ungewiß: im allgemeinen tritt ja bei den Nitrochinolinen analog wie bei den Benzolderivaten die zweite Nitrogruppe in m-Stellung zur ersten, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß in den obigen Fällen der zweite NO_2 -Rest in die o-Stellung zum ersten oder aber in die $\beta(3)$ -Stellung des Pyridinkerns dirigiert worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3648—51. 10/11. [1/10.] 1906. Genf. Chem. Inst.)

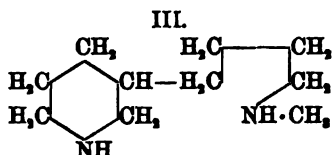
STELZNER.

Emil Maass u. Adolf Hildebrandt, *Über die Reduktion des Metanicotins mit Natrium und absolutem Alkohol*. Bei einer Wiederholung der früheren Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1831; C. 1905. II. 51) zeigte es sich, daß das seinerzeit für einheitlich gehaltene „Hexahydrometanicotin“ in Wirklichkeit ein durch Wasserdampf trennbares Gemisch der Hexahydro- mit der Octohydroverb. darstellt. Von diesem ist letztere mit dem von BLAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 629) beschriebenen, bei der Reduktion des Nicotins erhaltenen Octohydrocotin identisch; die durchgreifende Hydrierung des Nicotins hat mithin eine Aufspaltung des Pyrrolidinkerns zur Folge. — Bei der Darst. des Metanicotins (I.) haben Vff. das Verf.



von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1053) in der Weise modifiziert, daß sie nach der Zerlegung der Benzoylverb. der Metabase die Benzoesäure durch Absaugen entfernten und zu der stark mit W. verd. Lsg. zunächst nur so viel NaOH hinzugeben, daß die Rk. noch schwach sauer blieb; von den hierbei ausfallenden Verunreinigungen konnte dann leicht abfiltriert u. aus dem Filtrat die nunmehr reine Base durch überschüssiges Alkali als Öl vom Kp. 275° ausgeschieden werden. — Das bei der Reduktion mit Na + A. gewonnene Basengemisch wurde mit W. aufgenommen und mit Dampf behandelt. Die Kondensate der erten Stunde gaben beim Eindampfen mit HCl ein sirupöses Chlorhydrat, das von Ton vollständig aufgesaugt wurde; die salzsauren Salze aus den in der 2.—4. Stunde aufgesammelten

Kondensaten lieferten ein nur noch partiell durch Ton aufsaugbares Salz, und aus den später folgenden Anteilen ergaben sich Salze, die krystallinisch erstarrten u. nicht mehr in den Ton hineingingen. Das feste Chlorhydrat entspricht der Octohydro- (III), das sirupöse Salz der Hexahydrobase (II). — Die geschilderte Trennung ist sehr zeitraubend und mit starken Verlusten verknüpft, liefs sich aber bisher nicht durch ein besseres Verf. ersetzen. In allen Verss. wurde etwas mehr Octohydroals Hexahydrobase erhalten.



Hexahydrometanicotin, $C_{10}H_{20}N_2$. Wasserhelles, sehr ähnlich wie Piperidin riechendes Öl, dessen Dämpfe die Atmungsorgane heftig reizen; Kp. 248–250°; ll. in A., Ä.; unl. in W., doch flüchtig mit Wasserdampf: D_{20}^4 0,9578; optisch-inaktiv, da das Nicotin bei der Umwandlung in Metanicotin sein asymm. C-Atom einbüßt — Chlorhydrat, $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. Zerfließlicher, in W., A., Chlf. l., in Ä. und Lg. unl. Sirup. — Pt-Salz, $C_{10}H_{20}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Fällt als Öl aus und erstarrt auch unter absol. A. nur langsam; gelbrote, flache Prismen aus W.; F. 225° unter Aufschäumen; swl. in k. W., unl. in Ä., Lg. — Au-Salz, $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Zähes, zerfließliches, dunkelrotes Öl; l. in A., unl. in W., Aceton, Lg.

Octohydrometanicotin, $C_{10}H_{22}N_2$. Wasserhelles, sich langsam gelblich färbendes Öl von stechendem Geruch, dessen Dämpfe heftig zum Husten reizen; Kp. 258,5 bis 260°; D_{20}^4 0,9173; sl. in W., aber daraus durch Alkali fällbar; ebenfalls optisch-inaktiv. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$. Krystallisiert beim Eindampfen der wss. Lsg. in Nadeln; F. 202°; äußerst ll. in W., schwerer in A.; unl. in Ä., Lg., Aceton. — Pt-Salz, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbrotes, beim Verreiben mit A. rasch krystallinisch werdendes Öl; wird beim Eindampfen der wss. Lsg. in dunkelroten flachen Blättchen gewonnen, die bei 202,5° unter Zers. schm.; ll. in w. W.; unl. in Ä., Lg., Aceton. — Au-Salz, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Blättchen aus stark verd. A., die unter W. schm. und Neigung zum Verharzen zeigen; F. 142°; l. in A., Ä.; unl. in W., Lg., Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3697–3702. 10/11. [Oktober] 1906. Berlin. Chem. Lab. der Kgl. Kriegsakademie.)

STELZNER.

G. Otto Gaebel, *Über das Hordenin*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. LÉGER, C. r. d. l'Acad. des sciences 142.108; 143. 234; C. 1906. I. 565; II. 889). Vf. hat unabhängig von LÉGER die Konstitution des Hordenins ermittelt und in Übereinstimmung mit dem genannten Forscher die Base als *p-Oxyphenyldimethyldithylamin* erkannt. Nach vorausgegangener Methylierung mit Dimethylsulfat nach Art des SCHOTTEN-BAUMANNschen Verf. lieferte das Hordenin bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Anissäure. — Zur Isolierung des Hordenins erschöpfte Vf. 3 kg lufttrockne Malzkeime mit 96% ig. A., filtrierte den schwarzbraunen Auszug nach eintägigem Stehen, dampfte das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz ein, versetzte den Rückstand mit 1 l W., filtrierte die Fl. nach eintägigem Stehen, machte das Filtrat mit K_2CO_3 alkal., entfernte den größten Teil des störenden Farbstoffes durch wenig Ä. und schüttelt die Fl. darauf wiederholt mit größeren Mengen Ä. aus. Der Rückstand des äth. Auszuges wurde unter Beihilfe von Tierkohle aus Ä. umkrystallisiert. Ausbeute 0,2%. (Arch. der Pharm. 244. 435–41. 27/10. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

G. Barger und F. H. Carr, *Notis über Mutterkornalkaloide*. Vff. fanden bei der Elementaranalyse des von TANRET vor etwa 30 Jahren aufgefundenen krystallinischen *Ergotinins* den gleichen C- und H-Gehalt, aber ca. 3% N mehr als TANRET (11,7 anstatt 9%). Die Best. des Mol.-Gew. in Phenollsg. ergab 477 und

516, diejenige in Pyridinlg. 463. Das krystallinische Ergotin in besitzt daher wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{21}O_4N_4$. Krystallinische Salze und Derivate des Ergotinins konnten Vf. ebenfalls nicht erhalten. Ergotin in scheint keine Phenol- und Methoxylgruppe, dagegen eine an N gebundene Methylgruppe zu enthalten. — Das in der äth. Mutterlauge des krystallinischen Ergotinins sich findende amorphe, von TANRET amorphes Ergotin in, von KOBERT Cornutin genannte Alkaloid haben Vf. in angeblich chemisch reiner Form isoliert und *Ergotoxin* getauft. Diese Base bildet krystallinische Salze, so ein in Prismen krystallisierendes Oxalat und Tartrat und ein in Nadeln sich abscheidendes Phosphat. Das Ergotoxin ist im Gegensatz zum Ergotin in II. in wss. Natronlauge und bildet ein Benzoylderivat. Den gewonnenen analytischen Daten zufolge müssen die beiden Alkaloide chemisch in naher Beziehung zueinander stehen. Beide Alkaloide geben stark fluoreszierende Lsg. und mit H_2SO_4 u. $FeCl_3$ das nach KELLER für Ergotin in charakteristische Farbenspiel. In physiologischer Beziehung zeigt Ergotoxin nach DALE in Dosen von wenigen Milligrammen alle typischen Mutterkornwirkg., während das krystallinische Ergotin in völlig oder nahezu völlig unwirksam ist. (Chem. News 94. 89. 24/8. 1906.) DÜSTERBEHN.

C. Tanret, *Über das Ergotin in*. (Vgl. vorst. Ref.). Vf. fand in Übereinstimmung mit den Angaben von BARGER u. CARR bei einer N-Best. nach DUMAS für das krystallinische Ergotin in 11,76 % N, gegen frühere 9 % nach WILL u. VARRENTRAP. Die von BARGER u. CARR gefundenen Mol.-Geww. hält Vf. für unrichtig, weil das Ergotin in mit Phenol eine Verb. eingeht. Das $(\alpha)_D$ des Ergotinins in Chloroformlösung sinkt mit der Verdünnung, aber nur halb so stark, als dasjenige des Ergotin inphenolats; $(\alpha)_D$ des Ergotinins = + 377° 4 ($c = 1:30$), + 375° ($c = 1:60$), + 369° 9 ($c = 1:120$), + 357° 5 ($c = 1:240$); $(\alpha)_D$ des Ergotin inphenolats = + 322° 5 (0,4 g Ergotin in gel. in 4 g Phenol und Chlf. ad 12 ccm), = + 312° 7, 300°, 283° 2 bei entsprechender Verdünnung dieser Lsg. mit Chlf. auf 1:60, 120 u. 240. Nach Ansicht des Vfs. kommt dem krystallinischen Ergotin in nunmehr die Formel $C_{15}H_{20}O_4N_4$ zu, mit der auch die Analysen des Chlorhydrats, Bromhydrats und Chlorplatinats — $(C_{15}H_{20}O_4N_4 \cdot HCl)_2PtCl_6$, unl in k. W. — übereinstimmen.

Vf. betrachtet das von ihm *amorphes Ergotin in* genannte zweite Alkaloid als eine molekulare Modifikation des krystallinischen Ergotinins (vgl. Ann. Chim. Phys. (5) 17. 502) und bestreitet BARGER u. CARR das Recht, dem mit amorphem Ergotin in identischen Alkaloid die neue Bezeichnung Ergotoxin beizulegen. Weiter weist Vf. darauf hin, daß das krystallinische Ergotin in in verd. Natronlauge gleichfalls l. u. keineswegs ein physiologisch unwirksamer oder nahezu unwirksamer Körper sei. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 397—403. 1/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

J. König, *Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3564—70; C. 1906. II. 1442 u. 1528.) MACH.

A. D. Maurenbrecher u. B. Tollens, *Untersuchungen über die Kohlehydrate des Kakaos*. Die Hydrolyse ungerösteter, geschälter und entfetteter Kakaobohnen lieferte *Arabinose*, *Galaktose* u. *Glucose*; *Xylose* ist sehr wahrscheinlich nicht vorhanden. In den extrahierten Kakaobohnen wurden 5,51 %, in den nicht extrahierten 2,25 % Pentosan gefunden. In Kakaoschalen, in denen 9,02—9,07 % Pentosan enthalten war, wurden nach der Hydrolyse dieselben Kohlehydrate nachgewiesen, vielleicht ist auch *Xylose* vorhanden. Auch die Hydrolyse von Frucht-

wand und Fruchtfleisch des Kakaos ergab das Vorhandensein von Arabinose u. Galaktose. Aus der Kakaobutter wurde *Phytosterin* isoliert; ob diesem noch etwas Cholesterin angehaftet hat, ist nicht entschieden. (Z. Ver. Röhensuck.-Ind. 1906. 1035—43. Nov. 1906; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3576—81. 10/11. [9/10] 1906.) MACH.

A. D. Maurenbrecher und B. Tollens, *Über die Kohlehydrate der Teeblätter*. Javanischer Tee von *Thea assamica* enthielt in der Trockensubstanz 5,6% Pentosan, gab an W. außer Kaffein *Glucose* u. Spuren von Fructose oder Rohrzucker (spektralanalytisch ermittelt) ab u. lieferte bei der Hydrolyse *l-Arabinose*, *d-Galaktose* u. *Glucose*. Die Blätter enthalten also außer wenig in W. l. Zuckerarten, *Araban*, *Galaktan* u. ein *Glucose* lieferndes Kohlehydrat. (Z. Ver. Röhensuck.-Ind. 1906. 1044—46. Nov. 1906; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3581—82. 10/11. [9/10.] 1906.) MACH.

Adolf Jolles, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte*. Vortrag auf der 78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 282—91. [19/9.] 1906. Wien.) DÜSTERBEHN.

Henrik Bull, *Über die Trennung der Fettsäuren des Dorschleberöls*. Fast säurefreier Lofoden-Dorschlebertran wurde mit Natriummethylat in die Methylester (Chem.-Ztg. 24. 24; C. 1900. I. 131) der Fettsäuren übergeführt, die nun durch fraktionierte Vakuumdest. bei 10 mm voneinander getrennt wurden, wobei man fünf Hauptfraktionen erhielt. Die Fraktion 161,5—165° erstarrt teilweise kristallinisch; durch Umkristallisieren aus wenig A. konnte *Myristinsäuremethylester*, F. 19°, Verseifungszahl 231,8 (ber. 231,4) rein erhalten werden. — Fraktion 185—186° war bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie erweist sich als *Palmitinsäuremethylester*, F. 29,5°, Verseifungszahl 207,4; bei der Verseifung wurde sofort reine Palmitinsäure, F. 62°, erhalten. Die alkoh. Mutterlauge von der Kristallisation des Palmitinsäureesters wird mit KOH verseift, die Seife in das Ba-Salz übergeführt, dessen in Ä. wl. Anteil mittels des in k. Ä. wl. Pb-Salzes der Palmitinsäure von dieser befreit wird; schließlich wird das Zn-Salz einer *Fettsäure* $C_{16}H_{32}O_2$, F. —1°, Säurezahl 219 und Jodzahl 91,5°, erhalten, welche mit Kaliumpermanganat eine *Dioxyalmitinsäure*, $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$, weiße Blättchen aus A., F. 125°, liefert, deren Acetylzahl zu 355,7 [ber. 355,2] gefunden wurde. Diese S. $C_{16}H_{30}O_2$ ist zu 6% im Dorschleberöl enthalten und von der im Tran des kaspischen Seehundes von LUBARSKY (C. 98. II. 273) aufgefundenen verschieden. — Die Fraktion 205—206° wurde nach Umwandlung in das Pb-Salz als Ester der *Ölsäure* erkannt.

Die Fraktion 223—225° liefert nach dem Verseifen ein aus A. umkristallisierendes saures Kaliumsalz einer aus diesem darstellbaren S. vom F. 24,5°; die S. hat die Zus. $C_{20}H_{38}O_2$, eine Säurezahl 180,5 und Jodzahl 80,3; sie wird *Gadoleinsäure* (gadus = Dorsch) genannt und kommt auch im Heringöl und Waltran vor. Beide K-Salze sind in k. A. wl., das Pb-Salz ist wl. in Ä. Die SCHARLINGsche *Döglingsäure* ist wahrscheinlich ein Gemisch von Gadoleinsäure u. Ölsäure. Kaliumpermanganat erzeugt aus Gadoleinsäure *Dihydroxygadoleinsäure*, $C_{20}H_{36}O_2(OH)_2$, weiße Kristalle aus A., F. 127,5—128°. HEYERDAHL (Cod liver oil and its chemistry, S. 98) *Jecoleinsäure*, $C_{19}H_{36}O_2$, wurde nicht gefunden; desselben *Dihydroxysäure*, $C_{19}H_{34}O_2(OH)_2$, kann eine eutektische Verb. (LUBARSKY) der Oxyderivate der Ölsäure u. der Gadoleinsäure sein. — Die Fraktion 239—240° enthält im wesentlichen *Erucasäure*. Interessant ist die Zusammenstellung der F. der neuen Glieder der Ölsäurereihe C_{18} u. C_{20} mit den FF. der Ölsäure u. Erucasäure.

Zur Ausführung der fraktionierten Dest. wurde ein Dephlegmator angewendet,

welcher mit dem Kolben in einem Asbestgehäuse eingebaut ist. Der abschließende Kautschukstopfen trägt neben dem Thermometer und Einfülltrichter einen kleinen zylindrischen Kühler aus Silber, welcher von innen gekühlt wird u. zur Kondensation der mit den Dämpfen dephlegmierenden Fl. dient. Durch Regulierung der Kühlung mittels Verschiebung des Einsatzrohres des Kühlers u. der Wärmezufuhr läßt sich eine gewünschte Destillationsgeschwindigkeit genau einstellen. Das Original enthält eine Zeichnung des App. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3570—76. 10/11. [25/7.*] 1906.)

FRANZ.

E. Freund und G. Toepfer, *Über den Abbau des Nahrungs Eiweißes in der Leber*. Bei Durchblutung der Leber mit Hungerpfortaderblut u. mit „gefüttertem“ Pfortaderblut nehmen die stickstoffhaltigen Abbauprodukte des Blutes zu. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 633—37. 13/11. 1906. Chem.-path. Lab. d. K. K. Krankenanstalt „Rudolf-Stiftung“.)

ABDERHALDEN.

Hans Eppinger, *Zur Lehre von der Säurevergiftung*. (II. Mitteilung.) Vf. weist nach, daß man beim Kaninchen durch Eiweißzufuhr einen ähnlichen, gegen Säure toleranten Stoffwechsel erzielen kann, wie beim Hunde, der in der Norm bedeutend mehr Eiweiß aufnimmt als das Kaninchen bei natürlicher Ernährung. Umgekehrt kann man durch Eiweißentziehung den Hund säureempfindlicher machen. Es gelingt, Kaninchen auch nach erfolgter Immunisierung für einen bestimmten Eiweißkörper durch subkutane Eiweißzufuhr säurefest zu machen. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Möglichkeit besteht, daß Organeiweiß zum Abbau gelangt, und diese Abbauprodukte die zugeführte S. neutralisieren, während das subkutan beigebrachte Eiweiß unbeteiligt bleibt. Aus seinen Erfahrungen hält es Vf. nicht für ausgeschlossen, daß durch Zufuhr von Aminosäuren per os resp. per rectum u. durch subkutane Zufuhr von Harnstoff das Coma diabeticum sich wirksam bekämpfen läßt. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 530—58. 13/11. 1906. Graz. Mediz. Klinik.)

ABDERHALDEN.

Gerhard Hotz, *Phosphorsäure- und Kalkstoffwechsel bei Osteomalacie unter dem Einfluß der Phosphorthherapie*. Verss. an zwei Patientinnen zeigen, daß der Kalkstoffwechsel der Osteomalacischen durch die Phosphorthherapie günstig beeinflusst wird. In dem einen, später geheilten Falle wurde eine erhebliche Kalkretention erzielt und im zweiten, ungünstig ausgehenden Falle wurde der Kalkverlust beseitigt. Letztere Wrkg. hielt jedoch nur so lange an, als Phosphor verabreicht wurde. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 605—32. 13/11. 1906.)

ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch u. Rahel Hirsch, *Gesamt-N und Aminosäureausscheidung im Hunger*. Vf. arbeiteten mit einer Hungerkünstlerin. Ihr Standard-N-Wert lag tiefer (ca. 25%) als bei einem Hungerkünstler. Die Aminosäureausscheidung im Harn war nicht vermehrt. Freies Glykokoll ließe sich nicht nachweisen. Die Assimilationsgrenze für Alanin war herabgesetzt. Glykokoll und Leucin wurden gut assimiliert. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 638—44. 13/11. 1906. Berlin. II. Mediz. Klinik.)

ABDERHALDEN.

M. Bönninger und L. Mohr, *Untersuchungen über einige Fragen des Hungerstoffwechsels*. 1. *Die Säurebildung im Hunger*: Die Ausscheidung der Gesamtcetonkörper steigt vom ersten Hungertage an. Auch die Ammoniakausscheidung wächst. Die gebildete Ammoniakmenge genügt jedoch nicht, um die gebildeten Säuren abzusättigen. Es wird noch fixes Alkali verbraucht. Was die Quellen der Acetonkörper anbetrifft, so stehen Vf. auf dem Standpunkte, daß die Fette u. Fettsäuren

in erster Linie in Betracht kommen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 3. 675—87. 13/11. 1906. Berlin. II. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

B. Baumstark und L. Mohr, Untersuchungen über einige Fragen des Hungerstoffwechsels. II. Über die Darmfüllnis im Hunger. Als Quelle des Harnindicans kommt nur das im Darm gebildete Indol in Betracht. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 687—90. 13/11. 1906. Berlin. II. Med. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden, Bemerkungen zur Bewertung der Resultate von Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel. Der Eiweißstoffwechsel läuft nicht in so einfachen Bahnen ab, wie man sich im allgemeinen vorstellt. Folgende Vorstellung über den Ablauf desselben entspricht wohl den wirklichen Verhältnissen. Die erste Etappe im gesamten Eiweißstoffwechsel beginnt im Magendarmkanal, wo das artfremde Eiweiß in seine Bestandteile zerlegt wird; daran schließt sich sofort als zweite Etappe der Aufbau zum arteigenen Eiweiß. Sehr wahrscheinlich gehen aus der Assimilation der Eiweißabbauprodukte zunächst die Serum-eiweißkörper hervor, die dann im engeren Sinne die Nahrung der einzelnen Körperzellen bilden. Durch diese Einrichtung werden die letzteren gänzlich unabhängig von der Art der aufgenommenen Nahrung: die Körperzelle erhält beständig ein und dieselbe Nahrung, nämlich die Serumbestandteile, und diese sind in erster Linie ein Prod. der Darmtätigkeit. Die Entnahme des arteigenen Eiweißes seitens der Körperzellen bildet die dritte Etappe; ob hierbei ein weitgehender Abbau der Serum-eiweißkörper erfolgt, oder ob zur Aufnahme geringe Umlagerungen genügen, ist nicht bekannt. Die vierte Etappe des Eiweißstoffwechsels ist der endgültige Abbau des Zelleiweißes, der offenbar über dieselben Stufen erfolgt wie im Darmkanal. (Zentralblatt f. d. ges. Phys. u. Path. d. Stoffwechsels. Neue Folge. 1906. Nr. 18. 5 SS. Sep. vom Vf.)
RONA.

R. Magnus, Die stopfende Wirkung des Morphins. I. Mitteilung. Wie die Verss. an Katzen zeigen, ist eine Mitwrkg. splanchnischer Hemmungen für das Zustandekommen der stopfenden Morphinwrkg. nicht nötig. Nach kleinen Dosen Morphin läßt sich bei Kaninchen keine sichere Aufhebung des peristaltischen NaCl-Reflexes am Dünndarm beobachten. (PFLÜGERS Arch. 115. 316—30. 5/11. 1906. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.)
RONA.

Jul. Peiser, Über die Beeinflussung der Schilddrüse durch Zufuhr von Schilddrüsen-substanz. Verss. an Ratten ergaben, daß durch Zufuhr von Schilddrüsen-substanz, sei es in der Nahrung, sei es subkutan in Form eines Extraktes, sich keine spezifischen Veränderungen des Schilddrüsen-gewebes herbeiführen lassen. Solche treten nur auf, wenn eine allgemeine Störung des Stoffwechsels vorhanden ist. Es zeigten sich im Verhalten zur zugeführten Schilddrüsen-substanz bedeutende individuelle Unterschiede. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 515—29. 13/11. 1906. Breslau. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

H. Brüning, Zur Kenntnis des amerikanischen Wurmsamenöls. Das untersuchte Präparat, das amerikanische Wurmsamenöl (Oil of American Wormseed), wird aus *Chenopodium anthelminthicum* Gray, einer Varietät von *Chenopodium ambrosioides* Linné, gewonnen. Es zeigt auf Tiere folgende Wirkungen. Bei Fröschen genügen ca. 0,5 ccm des Präparats pro kg, um nach kurzer Zeit den Tod herbeizuführen. Bei ca. 0,1 ccm reinen Öles tritt nur vorübergehende Lähmung auf, und zwar derart, daß Rückenmark und Nerven auf faradische Reize dauernd prompt reagieren, und völlige Erholung folgt. Bei Fischen tritt bereits bei einer

Konzentration von 1:25000 deutlich narkotische Wrkg. auf. Bei 1:8000 tritt innerhalb 12 Stunden der Tod ein. Meerschweinchen reagieren auf größere Gaben des Öles bei Inhalation nicht, bei subcutaner Einführung wirken 0,6 ccm pro kg letal. Hühner verenden nach vorhergehendem Narkosestadium bei etwa 0,5 ccm Öl per os pro kg Körpergewicht. Bei Hunden wirken 0,2 ccm reines Öl pro kg subcutan binnen 24 Stunden tödlich durch Lähmung des Atemzentrums. Kaninchen bleiben durch größere Ölgaben per os unbeeinflusst. Bei subcutaner Zufuhr genügen ca. 0,3 ccm reines Öl pro kg, um binnen 4 Tagen den Tod herbeizuführen. Bei Warmblütern bewirkt das Wurmseedöl bei einmaliger Einverleibung in genügender Quantität Hyperämien und kleine Blutaustritte in die Magen- und Darmschleimhaut, ferner reichlichen Gallenfluss und bisweilen Albuminurie. Dazu kommen Infiltrate und Ödem an der Injektionsstelle.

Vf. studierte ferner die *Wrkg. des Wurmseedöles auf Blut*. Im Kaninchen-, Meerschweinchen-, Hunde- und Kälberblut trat Met- und Kathäsmoglobinsbildung ein. Außerdem wirkte das Öl auf Blutkörperchen in Suspension in physiologischer Kochsalzlg. hämolytisch. — Das Wurmseedöl hindert ferner die Säuerung und Gerinnung der Milch, und zwar auch bei Zusatz von Labferment. Auf Hühner-eiweißlg. wirkt es fäulend. — Das Wurmseedöl hemmt noch bei einer Verdünnung von 1:200 das Wachstum von Colibacillen, und zwar tritt diese Wrkg. sehr rasch ein. — Ein aus dem Öl gewonnener Körper der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zeigt ganz analoge Eigenschaften wie dieses. Er bildet ein flüchtiges, gelbes Öl von eigenartigem Geruch. — Wie das Öl selbst wirkt die Verb. auch auf Würmer, speziell auf Ascariden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 564—87. 13/11. 1906. Rostock. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chemie.)

ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und Rahel Hirsch, *Hippursäuresynthese und Ausscheidung der Benzoesäure beim Hunde*. Beim Hunde ist der Umfang der Hippursäuresynthese bedeutend geringer als beim Kaninchen. Beim Hunde erscheint der größte Teil der zugeführten Benzoesäure als solche im Urin und in Bindung mit einer noch unbekannten Substanz. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 663—74. 13/11. 1906. Berlin. II. Mediz. Klinik.)

ABDERHALDEN.

Medizinische Chemie.

Bretet, *Über die Gegenwart von essigsäurelöslichem Eiweiß in einer Ascitesflüssigkeit*. Vf. fand die Zus. einer Ascitesflüssigkeit folgendermaßen: D¹⁶. 1,017, fester Rückstand bei 100° 47 g im l, mineralischer Rückstand 8,20 g, Chloride (NaCl) 7,02 g, Phosphate Spuren, Zucker 0, Peptone 0, Galle Spur, Eiweiß 33 g im l. Das Eiweiß besitzt abweichende Eigenschaften, es fällt beim Kochen aus, löst sich aber in Essigsäure; Ggw. von Essigsäure verhindert jedoch die Abscheidung beim Kochen, während es durch HNO₃ oder Trichloressigsäure gefällt wird. Der Harn desselben Patienten hatte am gleichen Tage die Zus.: Menge 1,500 ccm, Harnstoff 26 g, Harnsäure 1,04, Phosphorsäure 4,17 g, Chloride (als NaCl) 6,31 g, Zucker 0, Gallenfarbstoff sehr reichlich, Eiweiß 1,36 g; letzteres besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften, es wird also auch bei Ggw. von Essigsäure in der Wärme gefällt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 368—70. 15/10. 1906.)

DITTRICH.

Moritz Weiss, *Beobachtungen über die Ehrlichsche Diasoreaktion bei Lungentuberkulose*. Die Unters. wurden a) mit einer Lsg. von 0,5% p-Aminoacetophenon in 5% iger HCl und b) mit 1/2% iger NaNO₂-Lsg. ausgeführt. Sie lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Diazork. bei der Lungentuberkulose ein ernstes Symptom

bedeutet, welches jedoch erst infauste Bedeutung erlangt, wenn sie konstant eintritt. Die Rk. kann auch im Gefolge von Tuberkulinkk. auftreten. Der Harn gibt nur innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen die Rk., diese tritt überhaupt nur im Harn auf. (Wien. klin. Wchschr. 19. 1307—12. 1/11. 1906. Alland. Heilanstalt.)

PROSKAUER.

L. F. Dmitrenko, *Über die Methylenblaureaktion*. Bei Nachprüfung der Methylenblaurk., die RUSSO als Ersatz der EHRLICHschen Diazork. bei der Diagnose des Typhus vorgeschlagen hatte (vergl. auch R. DUNGER, C. 1906. II. 1518), kam Vf. zu dem Ergebnis, daß die RUSSOsche Probe nicht einfacher auszuführen ist, wie die Diazoprobe, und daß es häufig sehr schwer ist, die richtige grüne Farbe von den bläulichgrünen Nuancen bei Methylenblaurk. zu unterscheiden. Wie DUNGER (l. c.) konnte auch Vf. den störenden Einfluß des Farbtones des Harnes auf das Resultat der Methylenblaurk. beobachten. Letztere wird zudem bei den verschiedensten Erkrankungen eintreten und kann daher keinen Anspruch auf Bedeutung in differential-diagnostischer Beziehung machen. Wenn sie auch bei Abdominaltyphus am häufigsten eintritt, so gibt sie doch keine regelmäßige Entwicklungskurve. Bei Phthise ist sie seltener positiv, als die Diazork. und steht auch in weniger Zusammenhang mit der Entw. des Krankheitsprozesses, als diese. Vf. sieht die Diazork. der Methylenblauprobe entschieden vor. (Med. Woche 7. 481—84. 5/11. 1906. Odessa. Neues städt. Krankenhaus.)

PROSKAUER.

H. Kionka und E. Frey, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht. VII. Ergänzungen zu unseren früheren Veröffentlichungen über die Beziehungen zwischen Harnsäure und Aminosäuren*. Vff. weisen nach, daß nach Harnsäuresatz zu überlebendem Blute Glykokoll auftritt. Der Nachweis des Glykokolls erfolgte mit Hilfe des β -Naphthalinsulfoderivats u. Mk. Weiterhin stellen die Vff. fest, daß ein prinzipieller Unterschied in den Ausscheidungsverhältnissen der Aminosäuren zwischen dem Gichtiker und dem Normalen nicht zu bestehen scheint. Jedenfalls kann es sich nur um eine relative Insuffizienz nach dieser Richtung handeln. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 597—603. 13/11. 1906. Jena. Pharmakol. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

W. Bruns, *Die Herstellung von Tinkturen und Extrakten nach dem Druckverfahren*. Das von Vf. näher erläuterte Verf. besteht im wesentlichen darin, die geschnittene oder gröblich gepulverte Substanz mit einer sehr geringen Flüssigkeitsmenge zu durchfeuchten u. dann mit oder ohne Wärmeanwendung unter hohem Druck abzupressen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 264—75. [1/10.* 1906]. Elberfeld.)

DÜSTERBEHN.

H. Thaysen, *Gummihaltiges Opium*. Vf. teilt die Analyse eines gummihaltigen, den Anforderungen des D. A. B. IV. angeblich entsprechenden Opiums mit. Asche: 5,01, W.: 16,32, Morphin: 10,26, Gummi: 7,52, Extrakt: 48,30, Morphin im Extrakt: 16,965, Gummi im Extrakt: 14,87%. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 276. [25/8. 1906]. Kopenhagen. GAMMEL TORVS Apotheke.)

DÜSTERBEHN.

H. Thaysen, *Über den Erstarrungspunkt und das spezifische Gewicht des Leinöls*. Vf. hat fünf Handelsorten u. ein selbst aus ausgesuchten sizilianischen Samen k. gepresstes Öl untersucht. Sämtliche Öle besaßen n. chemische Konstanten, dagegen unvorschriftsmäßige D.D. u. E.E. Die fünf Handelsorten Leinöl zeigten die D.D. 0,9030—0,9330, die E.E. —18 bis —21°, das selbst gepresste Öl die D. 0,9323 und

den E. —17°. Diese Öle von verschiedenem Aussehen u. mit mehr oder weniger wahrnehmbarem Firniageruch sind chemisch reine Leinöle, aber wegen der zu niedrigen D. u. des mit einer Ausnahme zu hohen E. den Vorschriften des D. A. B. IV. gemäß für pharmazeutische Zwecke nicht verwendbar. Bezüglich des E. dürften die Arznelbücher zu enge Grenzen gezogen haben, und die Forderung, daß Leinöl bei —16° noch fl. sein muß, genügen. Die Ph. U. S. A. von 1905 schreibt für Leinöl eine D²⁰ von 0,925—0,935 vor. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 277—79. [25/8. 1906]. Kopenhagen. GAMMEL TORV'S Apotheke.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jul. Stoklassa und Eng. Vitek, *Über den Einfluß verschiedener Kohlehydrate und organischer Säuren auf die Denitrifikationsprozesse*. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 67—119. November 1906; C. 1905. I. 1608; vgl. auch C. 1905. II. 149.)

MACH.

W. C. Brögger, *Hellandit von Lindvikskollen bei Kragerø, Norwegen*. Der auf perthitischen Mikroklin abgebaute Kalstadgang (Sjålgang) führt nesterweise accessorische Mineralien in oft großen Krystallen. Von dem Hügel Lindvikskollen wurden dem Vf. als solche bekannt: Turmalin, Apatit (bis 15 cm lange Krystalle), Titanit (Yttrotitanit), Phenakit, Thorit, Orthit, Hellandit. Dieses neue Mineral (vgl. *Nyt Mag. f. Naturv. Kristiania* 41. 213; C. 1905. I. 1611) bildet 4—5 cm lange, 1—2,5 cm dicke, monoklin-prismatische Krystalle (2,0646 : 1 : 2,1507, $\beta = 109^\circ 45'$), die gewöhnlich schon mehr oder minder zersetzt sind. Härte etwa 5,5, D. 3,5 am frischesten Material. Das frischeste bräunliche bis braunschwarze, harzähnliche Mineral ist am leichtesten l. in HCl und schmilzt schon über dem Bunsenbrenner. Die vollständigste, von ANDERSEN-AAES ausgeführte Analyse (s. unten 1.), führt, wenn man das W. nicht berücksichtigt, auf die empirische Formel $R_2^{III}R_2^{III}Si_4O_{19}$, oder $(Ca,Th,Mg)_2 \cdot (Al,Y,Er,Mn,Fe,Ce)_2 \cdot Si_4O_{19}$. Das W. ist sicher sumeist sekundär, ANDERSEN-AAES schloß auf 5% chemisch gebundenes W., eine am frischesten Material ausgeführte direkte Bestimmung ergab 4,86%, unter Zugrundelegung dieser Werte kommt man auf die Deutungen: 1. $Ca_2 \cdot R_2^{III} \cdot [R^{III} \cdot (OH)_2]_2 \cdot [SiO_4]_4$, 2. $Ca_2 \cdot [R^{III} \cdot (OH)_2]_2 \cdot [SiO_4]_4$ oder vielleicht $Ca \cdot [R^{III} \cdot (OH)_2]_2 \cdot SiO_4$. Die erste Deutung ist auf Grund der Analogie mit dem Guarinit, Danburit und Topas vielleicht die wahr-

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	ThO ₂
1.	23,66	10,12	2,56	5,91	1,01	19,29	15,43	0,62
2.	24,18	10,59	2,80	6,45	1,10	21,06	16,86	0,68
3.	27,88	9,67	2,01	3,13	0,37	19,71	13,26	0,30
	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe		
1.	9,81	0,10	0,23	0,06	11,75	100,55		
2.	10,71	0,11	—	—	5,46	100,00		
3.	9,97	0,13	0,41		13,09	99,93		

scheinlichste, nach derselben ergibt sich, wenn man 5% W. rechnet u. 0,29 Alkalien, 0,43 Al₂O₃, 1,51 SiO₂ für Feldspat abzieht, die Zus. 2. Die leichtesten weisen, am meisten zersetzten, beinahe erdigen Krystalle hatten nach ANDERSEN-AAES die Zus. 3, die der des frischen Minerals auffallend ähnelt. Es zeigt sich, daß bei der Zers. W. zunimmt, daß Mn₂O₃, Ce₂O₃, Er₂O₃ (von den seltenen Erden also diejenigen mit dem höchsten Molekulargewicht) abnehmen, daß SiO₂ zugeführt wird, aber Al₂O₃, Y₂O₃ und CaO nahezu unverändert bleiben. Der Vergleich mit den noch auf Pegmatitgängen gefundenen Yttriumsilikaten: Gadolinit, Kainosit, Row-

landit, Thalenit, Yttrialit zeigt, daß das neue Mineral dem Gadolinit am nächsten steht, im übrigen aber eine gut charakterisierte Species bildet. (Z. f. Krystall. 42. 417—39. Kristiania. 9/11. 1906.) ETZOLD.

C. Chabrié und F. Levallois, *Die bei Einwirkung von Ätzkali auf Tantalit auftretenden Gase*. Erhitzt man Tantalit allein, so entweicht nur die dem Pulver beigemengte Luft und etwas von Carbonatverunreinigungen herrührende Kohlensäure; erhitzt man ihn aber mit dem vierfachen Gewicht von sorgfältig getrocknetem Ätzkali, so beginnt vor dem Schmelzen des letzteren eine Gasentw., die nach demselben bedeutend wird (11,5—14,5 ccm Gas pro Gramm Tantalit). Das Gas bestand aus 93,2 H, 4,6 N und 1,2 O. Vf. schloß, daß dasselbe durch Substitution des Eisenprotoxyds von seiten des K nach folgender Gleichung entsteht: $2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{FeO} + 4\text{KOH} = 4\text{TaO}_5\text{K} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$. Der Prozeß der Behandlung von Titaneisenerz mit Ätzkali verlief genau in derselben Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 680—81. [5/11.* 1906.]) HAZARD.

Deprat, *Bemerkenswertes Orthoklasvorkommen auf Corsika*. Beim Dorf Partinello, am Weg nach dem Col de Melza finden sich in einem zersetzten Mikrogranit leicht herauslösbare gelbliche oder rötliche Orthoklase von seltener Schönheit, Frische und Größe in Einzelkristallen, sowie Manebacher und Karlsbader Zwillingen. (C. r. d. l'Acad. des sciences) 143. 753—56. 12/11. 1906.) HAZARD.

A. Lacroix, *Umwandlung vulkanischer Gesteine in Tonerdephosphat durch Einwirkung physiologischer Produkte*. Gesteine (Trachyte), die GRAVIER auf San Thomé gesammelt hatte, erwiesen sich oberflächlich von eisenhaltigem Aluminiumphosphat, entstanden unter dem Einfluß der Dejektionen von Vögeln, übersogen. Es liegt derselbe Prozeß vor, den Vf. bereits (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 13; C. 1905. I. 1613) geschildert hat, und es muß gefragt werden, ob dieser Prozeß auf die Tropen beschränkt ist, und ob er nicht vielleicht zur B. von technisch nutzbaren Vorkommnissen geführt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 661—64. [5/11. 1906.]) HAZARD.

C. Chelius, *Ein neuer Hypersthengabbro im Odenwald und seine Stellung zu den Gabbro und Dioriten daselbst*. Durch einen Steinbruch wurde ein Hypersthengabbro aufgeschlossen, durch den Vf. zu der Ansicht gelangt, daß im Odenwald nur dort Gabbros in ursprünglicher Reinheit vorhanden sind, wo Granitinjektionen fehlen, daß dagegen die Gabbros in Diorite übergehen, wenn sie von Graniten gang- oder lagerartig durchsetzt oder zonenartig umgürtet werden. Im östlichen, sogen. Gneissodenwald besitzen die Olivvingabbros nicht mehr die hypidiomorph-körnige Struktur der westlichen Gabbros, sondern neigen zu diabasisch-körniger, zu intersertal- und ophitischer Struktur, in ihren Randgesteinen sind Granatbildungen und zentrische Ausbildungen häufig. Die Amphibolite im Böllsteiner Gebiet sind ihrer Entstehung nach Gabbroschiefer. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 689—97. 15/11. 1906.) HAZARD.

Armand Gautier, *Die Entstehung der Thermalwässer*. Eine ausführliche Wiedergabe der bereits a. a. O. (C. 1900. II. 1128; 1901. I. 245. 473. 1063. 1244. 1378; 1903. I. 598; 1906. II. 403. 425. 586) kurz mitgeteilten Anschauungen des Vfs. über die Entstehung der Thermalwässer. Die Abhandlung, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, zerfällt in die folgenden sechs Abschnitte. 1. Die B. der Thermalwässer ist eine gemäßigste Fortsetzung der vulkanischen Erscheinungen. 2. Die plötzlichen Zusammenbrüche und Einstürze der tiefsten Erdschichten sind die Ursache des Vulkanismus. 3. Die B. der Thermal-

wässer ist zurückzuführen auf die langsame und beständige Einw. des zentralen Feuers auf die in der Tiefe befindlichen Gesteine. 4. Bildungsrrk. der Mineralbestandteile der Thermalwässer u. der vulkanischen Exhalationen. 5. Die zur N-Gruppe gehörenden Gase der Thermalwässer u. ihre Bedeutung in bezug auf die Entstehung dieser WW. 6. Schlusfolgerungen. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 276—86. Juni. 352—65. Juli 1906.) DÜSTERBEEN.

E. Ludwig, Th. Panzer und E. Zdarek, Über die St. Rupertusquelle in Bad Abtenau (Herzogtum Salzburg). Das W. enthielt in 1000 g folgende Bestandteile:

K_2SO_4	0,640 g	$MgCl_2$	3,701 g	CO_2 halbgeb.	1,045 g
Na_2SO_4	33,651 „	$MgBr_2$	0,030 „	CO_2 frei	0,301 „
$NaCl$	26,426 „	$MgCO_3$	1,977 „	org. C	0,097 „
$Ca_3(PO_4)_2$	0,002 „	$FeCO_3$	0,029 „	Summe der festen	
$CaCl_2$	22,279 „	$MnCO_3$	0,008 „	Bestandteile	89,029 „
$SrCl_2$	0,183 „	SiO_2	0,053 „		
MgB_2O_7	0,049 „	Al_2O_3	0,001 „		

Die Bestandteile sind ferner noch in g-Ionen für 1 l W. u. nach dem THAN-schen Vorschlage in Äquivalent-% dargestellt. D^{25}_D 1,0079, Gefrierpunkt $-0,435^\circ$, g-Molen u. -Ionen für 1 l W. der Rupertusquelle = 0,238, osmotischer Druck 5,32 Atm., elektrische Leitfähigkeit, nach KOHLRAUSCH bestimmt, schwankte bei 8° bis $12,2^\circ$ zwischen 0,008 672 und 0,009 655.

Außer den oben angeführten Bestandteilen wurden qualitativ noch nachgewiesen: Li, Ba, As, J und Ameisensäure. Man kann die Rupertusquelle als eine Kochsalztrinkquelle und zugleich Bitterquelle bezeichnen. (Wien. klin. Wchschr. 19. 1316—18. 1/11. 1906. Wien.) PROSKAUER.

A. Lacroix, Fumarolenprodukte der jüngsten Vesuveruption, insbesondere arsen- und bleihaltige Mineralien. Die zahlreichen, im Anschluß an die jüngste Vesuveruption entstandenen Fumarolen stießen Wasserdampf, Salz- und schweflige S. aus. Die entstandenen Chlorüre von Fe, K, Na, Ca, Mg waren bis auf den Erythrosiderit schlecht individualisiert. Lokal sind, wo weniger hohe Temperaturen herrschten, die Chlorüre mit glasigen Krusten oder Krystallen von Realgar bedeckt, woraus sich ergibt, daß dieses Mineral nicht nur an weniger als 200° h. Fumarolen mit Salmiak gebunden ist. Später wurden unveränderte Schlacken gesammelt, die mit glänzenden, sowie gerötete, die mit schwarzen oder matten Bleiglanzkryställchen bedeckt waren. In ihrer Begleitung fand sich Magnetit, Magnesioferrit, Hämatit, Pyrrhotin und Pyrit. Sicher ist der Bleiglanz in sehr h. Fumarolen durch Einw. von H_2S auf Chlorblei (Cotunnit) entstanden, welch letzteres ihn vielfach noch in miarolithischen Aggregaten kleiner Kryställchen überzieht. Auf den geröteten Schlacken ist der Bleiglanz augenscheinlich durch Einw. salzsäurehaltigen W. in Chlorblei übergegangen. Es ergibt sich daraus, daß der Bleiglanz am Vesuv ein lediglich transitorisches Prod. ist. Seine Ggw. konstatiert zu sehen, ist für die Erklärung vieler Erzgänge in der Nähe von Eruptivmassen und der Bleiglanznesten in metamorphen Kalken von Interesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 727—30. 12/11. 1906.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Hermann Grossmann, Eine neue Beleuchtungsquelle für Saccharimeter. Vt. empfiehlt bei der Polarisation nicht ganz klarer und gefärbter Lagg. eine von der

A. E. G.-Berlin hergestellte NERNSTsche Projektionslampe, deren Lichtstärke bis 110 Volt 500 u. bei 200 Volt 1000 Normalkerzen beträgt. Als Abblende- und Vorrichtung verwendet Vf. einen gußeisernen, geschwärzten, konischen Zylinder, hinter dem eine Glimmerplatte zur Absorption der Wärmestrahlen u. schließlich ein LANDOLTSches Lichtfilter angebracht sind. (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1906. 1022—24. Nov. [Sept.] 1906. Berlin.) MACH.

F. Foerster, *Quantitative Metallbestimmungen durch Elektrolyse*. Vf. erörtert zunächst die allgemeinen Bedingungen zur elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus Lsgg., die sich aus der NERNSTschen Formel:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_M n \oplus} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H} + \eta$$

ergehen.

(R Gaskonstante, T absol. Temperatur, F 96540 Coulombs, n Wertigkeit des Metalls, P_M elektrolytischer Lösungsdruck des Metalls, $p_M n \oplus$ osmotischer Druck seiner Ionen, P_H und $p_H n \oplus$ bedeuten entsprechende Werte des H .) η die „Überspannung“ des H wird besonders erörtert und mit Beispielen erläutert. Ferner wird die Wrkg. des NH_3 bei der Abscheidung von Co u. Ni theoretisch besprochen. Das Fazit der Erörterungen ist, daß die Metalle Hg, Cu, Cd, Co, Ni, Zn aus ihren leicht herstellbaren Sulfatlsgg. quantitativ abgeschieden werden können, wenn die H -Konzentration in der Lsg. der Natur des Metalls angepaßt ist. Um dieses zu erreichen, bedarf es keiner anderen Zusätze als NH_3 oder $NaOH$.

Abwesenheit von Nitraten ist notwendig, weil NO_3 „depolarisierend“ wirkt, indem es H , ehe er als H_2 entweichen kann, verbrennt. Aus ähnlichen Gründen sind auch Chloride in solchen Lsgg. zu vermeiden. Zwar sprechen mancherlei Vorteile für die Anwendung von Komplexsalzlsgg., dagegen aber der Umstand, daß die für die Metallabscheidung erforderlichen Kathodenpotentiale viel veränderlicher sind als in einfachen Metallsalzlsgg. Die alkal. Komplexbildner OH^- sind nicht, NH_3 nur sehr wenig durch Elektrolyse veränderlich. Die Anionen der komplexbildenden Salze sind dagegen durch Elektrolyse teils anodisch oxydierbar, teils kathodisch reduzierbar, teils beides. Als Beispiele werden die Oxalat-, Cyanidkomplexe herangezogen und auch die Pyro- und Metaphosphate damit in Parallele gestellt, bei deren Anwendung die Ndd. häufig durch P verunreinigt werden.

Das sicherste Ergebnis erreicht man daher immer durch Anwendung der einfachsten und übersichtlichsten Mittel, also dadurch, daß man die sauren oder alkal. Lsgg. der Metallsulfate verwendet. Die praktische Verwirklichung mit deren Anwendung ist aber erst durch den Vorschlag PAWECKS u. CL. WINKLERS, Kathoden aus feinmaschigem Drahtnetz zu benutzen, möglich geworden.

Nachstehend gibt Vf. einige Beispiele für deren Anwendung, die im Dresdner Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie sich seit Jahren bewährt haben. Es wurden Elektroden, die aufgerollt 50 qcm Fläche bedecken, als Zylinder gerollt verwendet, Anode ist eine Pt-Spirale, Elektrolyiergefäße Bechergläser von 10 cm Höhe.

a) Bestimmung des Ni geschieht zweckmäßig in schwefelsaurer Sulfatlsgg., die nicht viel über 0,1 g Ni enthält und mit NH_3 der D. 0,91 neutralisiert ist. Zur 100 ccm betragenden Lsg. setzt man 4—5 g $(NH_4)_2SO_4$ und elektrolysiert mit 0,7—1,0 Amp. In 45 Minuten erhält man 0,1 Ni, das ohne weiteres aus dem Bad gehoben, abgespült und über der Flamme getrocknet wird. — b) Zur Best. des Zn benutzt man ebenfalls von NO_3^- und Cl^- freie Sulfatlsgg. mit 0,1—0,2 Zn, versetzt mit 20—30%ig. $NaOH$ -Lauge, bis entstandenes Hydroxyd wieder gelöst ist,

und verd. bis ca. 120 ccm. Man schlägt das Zn dann mit 0,7—0,8 Amp. auf eine verkupferte oder versilberte Pt-Kathode nieder, spritzt mit A. ab und trocknet vorichtig über der Flamme. — c) Bei der Best. des Cd benutzt man ebenfalls 1—2fach normale saure Sulfatlsg. von 0,1—0,2 Cd und elektrolysiert mit 0,4 bis 0,5 Amp. unter Anwendung einer verkupferten oder versilberten Drahtnetzelektrode. Um Cd vor Zn abzuscheiden, elektrolysiert man zunächst mit 0,1 Amp. 5—6 und dann 1 Stunde mit 0,5 Amp. — d) Zur Best. des Cu in saurer Lsg. vgl. C. 1906. II. 1524. Man kann auch das Cu aus ammoniakalischer Lsg. durch einen Bleisammler zur Abscheidung bringen. FREUDENBERG hat dargetan, daß in einer solchen Lsg. mit 1,9 Volt Spannung die Trennung des Cu vom As gelingt, wenn dieses als arsensaures Salz vorhanden ist. (Z. f. angew. Ch. 19. 1842—49. 2/11. 1889—95. 9/11. [Juli] 1906. Dresden. Lab. f. Elektroch. u. physik. Chem.) MEUSSER.

V. H. Voley, *Über die Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange*. Die bisherigen Arbeiten über Theorie und Anwendung von *Methylorange* werden diskutiert. Sie stimmen darin überein, daß eine rote Farbe bei Zusatz starker Mineralsäuren, eine Zwischenfarbe bei Zusatz schwacher Säuren und eine gelbe Farbe existieren. Nach den Verss. des Vfs. scheint es, als ob die Wrkg. der starken Mineralsäuren eine mit größeren Veränderungen verbundene chemische Rk. darstellt als die Wrkg. schwacher Säuren.

Vf. mißt die Zunahme der Farbtintensität, die durch Zusatz von je 0,1 ccm einer 200-n. S. zu 20 ccm einer 0,00075%ig. Methylorangeleg. erfolgt, durch Vergleich mit einer Säule von veränderlicher Höhe derselben Methylorangeleg. in einem einfachen Kolorimeter. Als Einheit für den Säuresatz x wird 0,1 ccm, als Einheit für die Farbveränderung y 1 cm der veränderlichen Säulenhöhe gewählt. Der Gesamtfehler einer Messung beträgt etwa 8%. — Für Ameisensäure nimmt die Farbtintensität in geometrischem Verhältnisse zu, wenn die Menge der S. arithmetisch wächst, folgt also der Gleichung: $\log y = \log k + x \log 2$. Für die anderen Säuren der aliphatischen Reihe wächst y linear mit x , also $y = kx$, und zwar sind für Essigsäure k 1,5, Capronsäure k 1,2, Buttersäure k 1,0, Valeriansäure k 0,9, Propionsäure k 0,6. Die Reihenfolge der Säuren nach den k -Werten ist nahezu dieselbe unregelmäßige, wie sie von OSTWALD für die Reihenfolge der Affinitätskonstanten festgestellt wurde. Daß Ameisensäure der linearen Gleichung nicht folgt, stimmt damit überein, daß dieselbe auch dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz nicht folgt. Allgemein resultiert für diejenigen Säuren, die diesem Gesetz nicht entsprechen, aus den kolorimetrischen Versuchen eine logarithmische oder auch kompliziertere Formel, für alle anderen eine lineare.

Von den Halogenessigsäuren folgen die kolorimetrischen Resultate für Monochloressigsäure und Dichloressigsäure der logarithmischen Formel, Trichloressigsäure anders wie alle anderen organischen Säuren, aber ähnlich wie H_2SO_4 der Formel $y = 3,2 x - 0,7$. — Oxalsäure verhält sich wie Ameisensäure; ihre höheren Homologen folgen annähernd der linearen Formel, und zwar ist für Bernsteinsäure k 1,05, Methylbernsteinsäure k 1,3, Äthylmalonsäure k 1,85, Malonsäure k 1,9. Die Übereinstimmung mit der linearen Formel ist hier nur eine annähernde (k steigt etwas mit der Konzentration), was ähnlichen Unregelmäßigkeiten dieser zweibasischen Säuren in der Befolgung des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes entspricht. Dieses Verhalten beruht in beiden Fällen auf einer Verschiedenheit der Stärke der beiden H-Atome der beiden Carboxylgruppen.

Glykolsäure k 2,8; Gärungsgemischsäure k 6,1: das Verhältnis der k -Werte ist nahezu 10:1, das von OSTWALD für die Affinitätskonstanten bestimmte. — Äpfelsäure k 1,7, Weinsäure k 5,1. Die Einführung der zweiten OH-Gruppe in die Bernsteinsäure wirkt stärker als die der ersten. — Citronensäure k 1,74. — Schleim-

säure unregelmäßig. — *Crotonsäure* k 1,6; *Maleinsäure* k 2,8 > *Fumarsäure* k 2,1; *Citraconsäure* k 2,1 > *Mesaconsäure* k 1,8; *Itaconsäure* k 1,2. Das Verhältnis der k -Werte in den geometrisch isomeren Paaren ist ungefähr das von OSTWALD erhaltene.

Salicylsäure k 4,1, *Benzoesäure* k 2,35, *1-4-Oxybenzoesäure* k 1,2 liefern dieselbe Reihenfolge und ungefähr das gleiche Verhältnis der k -Werte wie nach OSTWALD. — *1-4-Nitrobenzoesäure* k 3,0. — *1-4-Toluylsäure* k 1,2, *Anissäure* k 1,4. — *Gallussäure* k 1,4. — *Phthalsäure* k 1,5. — *Zimtsäure* unregelmäßig, *Hydrozimtsäure* k 1,7.

In fast allen Fällen haben die k -Werte des Vfs. und die OSTWALDschen Affinitätskonstanten dieselbe Reihenfolge, wodurch die letzteren bestätigt werden. (Z. f. physik. Ch. 57. 147—67. 20/11. 1906.) BRILL.

P. Jannasch, *Über die Trennung von Chlor und Brom in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.* (II. Mitteilung.) (Vgl. JANNASCH, ZIMMERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 196; C. 1906. I. 703.) Die quantitative Trennung von Cl u. Br in Chloriden und Bromiden durch H_2O_2 ist in erster Linie von der Konzentration u. der Ggw. einer bestimmten größeren Menge der H_2SO_4 abhängig; mit viel H_2SO_4 macht das H_2O_2 schon in der Kälte reichlich Br frei. Da bei der Dest. im Dampfstrom (vgl. a. a. O.) viel HCl mit übergerissen wird, wendet Vf. die Trennung in einem CO_2 -Strome bei bloßer Erwärmung des Bromidkolbens auf einem schwach kochenden Wasserbade an. Der vom Vf. dazu angegebene App. sowie das Arbeitsverf. sind im Original beschrieben. — Die mitgeteilten Analysen weisen vollkommen zufriedenstellende Werte auf. Brom ist stets ein wenig zu niedrig gefunden worden. Das rührt nicht von einem Zurückbleiben bei Cl, sondern von den Unvollkommenheiten des App. u. Verf. her. Eine B. wägbarer Mengen von Bromsäure aus Bromiden u. H_2O_2 in saurer Lsg. hat Vf. niemals beobachtet. — Das Verf. hat die Vorzüge vor der Permanganatmethode, daß man in einer farblosen Fl. arbeitet, wodurch sich Anfang u. Endpunkt der Zers. des Halogenids sicher kennzeichnen, ferner daß das Übertreiben des freien Br aus seiner Lsg. durch CO_2 bei Wasserbadtemp. sehr glatt vor sich geht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3655—59. 10/11. [13/10.] 1906. Heidelberg. Univ.-Lab.) BLOCH.

E. Rupp u. M. Horn, *Über eine volumetrische Bestimmung von Jodiden bei Gegenwart von Chlor- und Brom-Ionen.* Um bei der titrimetrischen Best. von Jodionen in Ggw. von Chlor- u. Bromionen die Dest. des durch ein Ferrisalz in Freiheit gesetzten Jods zu vermeiden, ersetzt man das Ferrisalz durch $KMnO_4$. Zur Best. von Jodiden verfährt man wie folgt. Eine geeignete Substanzmenge (0,2 bis 0,4 g) löst man in einer Glasstöpselflasche in ca. 50 ccm W., säuert mit etwa 25 ccm verd. H_2SO_4 an u. setzt ca. 3 g Oxalsäure in Substanz hinzu, ohne weiter auf deren Lsg. zu achten. Nun bringt man so viel ca. 1%ig. $KMnO_4$ -Lsg. hinzu, bis die beim Umschwenken an der Flaschenwandung hochsteigenden Schichten deutlich violette Färbung zeigen. Das Reaktionsgemisch läßt man darauf ca. 3 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen, setzt 1 g KJ hinzu u. titriert das freie Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. Bei einem zu erwartenden Thiosulfatverbrauch von 8—25 ccm wird man ohne weiteres 10 ccm der 1%ig. $KMnO_4$ -Lsg. in Anwendung bringen.

Diese Bestimmungswaise ist auch in Ggw. von Chlor- u. Bromionen anwendbar. Bei Ggw. von Chlorid oder Bromid ist jedoch von einer auch nur vorübergehenden Violettfärbung durch überschüssige $KMnO_4$ -Lsg. nichts zu bemerken, so daß dieser Anhaltspunkt für die Permanganatbemessung hier verloren geht. Bei Anwendung von 0,25—0,5 g Substanz gelten die obigen Mengenverhältnisse. Werden erheblich weniger als 10 ccm Thiosulfatlsg. verbraucht, so wiederholt man den Vers. mit entsprechend mehr Substanz oder weniger $KMnO_4$, ohne im übrigen die

Versuchsbedingungen zu ändern. — Es läßt sich mit Einbeziehung dieses Verf. eine einfache titrimetrische Trennung von J' u. Cl' , J' u. Br' , J' u. $Br' + Cl'$ zur Durchführung bringen, indem man zunächst eine Best. des Gesamthalogens nach VOLHARD u. weiterhin eine Titration des Jodids im Sinne der beschriebenen Methode vornimmt. Aus der Differenz beider Resultate ist alsdann das Resthalogen berechenbar. (Arch. der Pharm. **244**. 405—11. 27/10. 1906. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Albert Hileman, *Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden*. Die titrimetrischen Bestimmungsmethoden für SiF_4 beruhen darauf, daß entweder die durch Einw. von SiF_4 auf eine alkoh. KCl -Lsg. freigemachte HCl mit NH_3 (PENFIELD, Chem. News **39**. 179; Z. f. anal. Ch. **21**. 120) oder mit $KOH(NaOH)$ (BULLNHEIMER, Z. f. angew. Ch. **14**. 101; C. 1901. I. 537; TREADWELL u. KOCH, Z. f. anal. Ch. **43**. 469; C. 1904. II. 1623) bestimmt wird, oder daß SiF_4 auf $W.$ wirkt und die gesamte HF mit KOH titriert wird (OFFERMANN, Z. f. angew. Ch. **3**. 615; C. 90. II. 892). Nach den Unterss. des Vfa. erhält man nach diesen Methoden übereinstimmende Werte; dagegen darf Fluorkieselsäure in $W.$ wegen der eintretenden Hydrolyse nicht titriert werden. — Da die Verss. zur Abscheidung des SiF_4 bei $160-170^\circ$ nur wenig Erfolg hatten, wurde ein App. zusammengestellt, welcher das Sd. der konz. H_2SO_4 zuläßt (Fig. 3). Derselbe

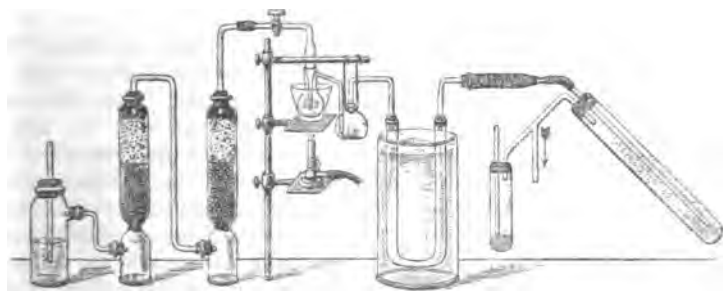


Fig. 3.

besteht aus einer Luftreinigungsverrichtung, welche durch ein mit Hahn versehenes Rohr mit dem Zersetzungsgefäß verbunden ist. Das Abzugsrohr des letzteren, das bis zur Biegung höchstens 12 cm lang sein darf, führt zu einer Voitflasche, welche mit so viel Schwefelsäure gefüllt wird, daß das Einleitungsrohr abgesperrt ist. Dann folgt der Schwefelsäurekondensationsapp., ein U-Rohr, das mit $k. W.$ gekühlt wird, und schließlich das Absorptionsgefäß, dem von BURK (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 825; C. 1902. I. 66) beschriebenen sehr ähnlich, das durch ein Phosphorperoxydrohr mit dem U-Rohr verbunden ist. Den Abschluß des App. bildet ein Druckregulator; das freie Glasrohr des T-Stückes führt zur Luftpumpe.

Der App. muß sorgfältig getrocknet werden. Das Ende der Einleitungsröhre im Absorptionsgefäß wird unter die Quecksilberoberfläche gebracht u. dann dest. $W.$ eingefüllt. Zur Vermeidung von Über- oder Unterdruck wird der Druckregulator eingestellt. Die zu untersuchende Substanz wird mit der dreifachen Menge Quarzpulver und ca. 40 ccm H_2SO_4 , die $\frac{1}{2}$ Stde. lang gekocht war, in das Zersetzungsgefäß gebracht. (Vermeidung des Stoßens, SCUDDER, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 113.) Der eingeschliffene Stopfen wird mit Schwefelsäure geschmiert, schnell aufgesetzt und der Hals des Kolbens mit Asbest umwickelt. Nun wird auf

einer Asbestpappe erhitzt. Der Vers. ist beendet, wenn die Gasentw. aufhört, und das Abszugsrohr völlig klar ist. Nach dem Öffnen des Hahnes läßt man auf 75° abkühlen und saugt, anfangs langsam, einen Luftstrom durch den App. Sollte während des Vers. die S. der Vorlage zurücksusteigen beginnen, so muß durch Öffnen des Hahnes Luft hineingelassen werden; ist dann der Druckregulator nicht richtig eingestellt, so kommt Säuredampf in das Absorptionsgefäß. Die Zers. braucht 15–40 Min. Die Absorptionslag. wird mit NaOH (KÖSTER, Z. f. anorg. Ch. 41. 474; C. 1904. II. 1491) und Phenolphthalein titriert. Blindvers. zeigen, daß Säuremengen, 0,0002 g F entsprechend, jedesmal in die Absorptionslag. übergehen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 329–38. Okt. 1906; Z. f. anorg. Ch. 51. 158–70. 18/10. [22/8.] 1906. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) FRANZ.

Eduard G. Mahin, *Die Bestimmung der Gesamt-Arsensäure in London Purple*. Hiersu empfiehlt Vf. die folgende Modifikation der A.O.A.C-Methode: 4 g London Purple werden in einer 250 ccm-Flasche mit 40 ccm konz. HCl u. 150 ccm W. nicht über 80° erwärmt, bis der l. Anteil in Lag. gegangen ist. Dann wird 10 Minuten lang ein schneller Strom von Chlor eingeleitet, die Fl. in eine 500 ccm-Flasche übertragen, bis zur Marke mit k. W. aufgefüllt und filtriert. 50 ccm des nahezu farblosen Filtrates (die ersten 30–50 ccm werden verworfen) werden in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit 10 ccm konz. HCl auf 80° erwärmt, dann mit 5 g KJ versetzt u. 10 Minuten lang stehen gelassen. Hierauf wird aus einer Bürette Natriumthiosulfat (ca. $\frac{1}{100}$ -n.) zugefügt, bis das Jod genau entfernt ist. Zusatz von Stärkelag. ist möglichst zu vermeiden. Dann werden sofort, und zwar so schnell, als es möglich ist, ohne daß durch das Aufbrausen Verluste entstehen, 15 g von Stücken freies Natriumdicarbonat zugefügt. Damit sicher eine deutlich basische Lag. erhalten wird, werden einige Tropfen Methylorange zugesetzt. Dann wird sofort mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlag. titriert, wobei der Zusatz von Stärkelag. so spät als möglich zu machen ist. Der Gesamtgehalt an arseniger S. wird nach der offiziellen Methode oder der DAVIDSONschen Modifikation derselben bestimmt und der ermittelte Gehalt von der bei der obigen Titration ermittelten Menge abgezogen. Die Differenz ergibt den Gesamtgehalt an Arsensäure. Chlor wird am besten durch Auftropfen von reiner konz. HCl auf reines KMnO_4 entwickelt. Die nach der angegebenen Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den Resultaten der offiziellen Methode überein. Duplikatanalysen geben auf wenige Hundertstel eines Prozentes übereinstimmende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1598–1601. Nov. 1906. Lafayette, Ind. Chem. Lab. of Purdue Univ.) ALEXANDER.

L. Schnucht und W. Möller, *Zur Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure* (cf. Z. f. angew. Ch. 19. 183; C. 1906. I. 870; ferner HILMANN S. 65). Die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure (cf. SAHLBOM, HINRICHSSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2609; C. 1906. II. 1459) erfolgt mit 6 KOH in der Hitze mit Phenolphthalein, in der Kälte mit Cochenille oder Methylorange und 2 KOH. Im letzteren Falle ist der Endpunkt nicht scharf, da das anwesende W. durch Dissoziation des Alkalisiliciumfluorids die B. neuer S. verursacht; aber auch die Best. mit Phenolphthalein schließt einen Fehler ein, da der Farbenumschlag immer erst durch einen Überschuß von Alkali herbeigeführt wird. Methylorange kann nun als Indicator verwendet werden, wenn man zur Lag. der H_2SiF_6 überschüssige neutrale CaCl_2 -Lag. gibt; man titriert dann nach:



Die Rk. verläuft in der Kälte und gibt einen scharfen Endpunkt, da das Zwischenprod. CaSiF_6 sehr stark dissoziiert ist, so daß fortdauernd HCl erzeugt

und titriert wird. CaF_2 und H_2SiO_4 bleiben kolloidal gelöst. Das Verf. ist so genau wie das von PENFIELD, übertrifft letzteres aber durch seine Einfachheit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3693—96. 10/11. [22/10.] 1906. Vienenburg. Lab. der MERCKschen Guano- u. Phosphat-Werke.) FRANZ.

Stanley R. Benedict, *Der Nachweis von Barium, Strontium und Calcium*. Die folgende Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Jodate in sauren, neutralen oder ammoniakalischen, überschüssiges Kaliumjodat enthaltenden Lsgg. 2—3 ccm der zu prüfenden Lsg. werden mit der Hälfte ihres Volumens 5-n. HCl u. dann mit 2—3 ccm gesättigter Kaliumjodatlsg. versetzt. Entsteht sofort ein Nd., so ist Barium zugegen, entsteht kein Nd., so ist Ba abwesend. Wird langsam ein Nd. gebildet, so ist entweder Ba in geringer Menge, oder Strontium in beträchtlicher Menge zugegen. In solchem Falle muß durch Zusatz einiger Tropfen Dichromatlsg. zur ursprünglichen Lsg. die An- oder Abwesenheit von Ba sichergestellt werden, doch ist dies nur selten erforderlich. Nachdem festgestellt ist, ob Ba an- oder abwesend ist, wird die Lsg. geschüttelt u. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute lang stehen gelassen. Der Nd. wird dann abfiltriert, ein Teil des Filtrats (nicht der zuerst durch das Filter gehende Anteil) mit etwas mehr, als dem gleichen Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlsg. versetzt, u. die Lsg. zum Sieden erhitzt. Ein weißer, beim Kochen bestehen bleibender Nd. ist Strontiumsulfat u. zeigt die Ggw. von Sr an. Ein anderer Teil der ursprünglichen Lsg. wird mit dem doppelten Volumen gesättigter Kaliumjodatlsg. versetzt, umgeschüttelt, $\frac{1}{4}$ —1 Minute lang stehen gelassen und filtriert. Das Filtrat wird mit dem halben Volumen Ammoniumoxalatlsg. (das gebräuchliche Reagens) versetzt u. zum Sieden erhitzt. Ein in der Kälte oder beim Erwärmen entstehender Nd. zeigt die Ggw. von Calcium an.

Die obigen Angaben beziehen sich auf neutrale oder schwach ammoniakalische Lsgg. der Chloride der Erdalkalien. Der Carbonatnd., der bei dem üblichen Gange der qualitativen Analyse erhalten wird, wird in etwas HCl gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft u. zur Vertreibung der freien S. gelinde erwärmt. Der Rückstand wird in 6—10 ccm W. gelöst und diese Lsg. für die Analyse benutzt. Der für den Nachweis von Ca verwendete Anteil wird mit 1 Tropfen NH_3 versetzt, damit sicher keine freie S. zugegen ist. Bei der angegebenen Methode kommt es besonders darauf an, daß die Kaliumjodatlsg. vollkommen gesättigt ist. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind genau innezuhalten. Vor den üblichen Methoden bietet die angegebene den Vorteil, daß der Nachweis von Sr u. Ca in farblosen Lsgg. erfolgt, und daß die Schwierigkeit vermieden wird, welche das Filtrieren von Lsgg. bietet, die Erdalkalisulfate enthalten. Die Jodate der Erdalkalien bilden voluminöse, körnige Ndd., die sich leicht abfiltrieren lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1596—98. Nov. 1906. Chem. Lab. of the Univ. of Cincinnati.) ALEXANDER.

Charles L. Parsons und S. K. Barnes, *Trennung und Bestimmung von Beryllium*. Bei der Trennung des Berylliums von anderen Elementen bietet die Trennung von Aluminium- und Ferrihydroxyd die Hauptschwierigkeit. Die folgende Methode beruht auf der Beobachtung eines der Autoren, daß Aluminium- u. Ferrihydroxyd in einer 10%igen sd. Natriumdicarbonatlsg. vollkommen unl. sind, während Berylliumhydroxyd vollkommen l. ist. Die Ausführung geschieht in der folgenden Weise:

Die das Gemisch der Chloride enthaltende Lsg. wird in einem 250 ccm fassenden Becherglase auf ca. 100 ccm verd., so genau als möglich mit NH_3 neutralisiert u. die kalte Lsg. mit 10 g festem Natriumdicarbonat versetzt. (Vff. verwendeten feinkristallinisches Dicarbonat, das nur eine Spur normales Carbonat enthielt.) Die Lsg. wird nun in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase so schnell

als möglich zum Sieden erhitzt und nicht länger als eine Minute lang im Sieden erhalten. Erst wenn die Siedetemperatur nahezu erreicht ist, wird CO_2 in größerer Menge entwickelt, die Gasentw. darf nicht fälschlich als Sieden angesehen werden. Darauf wird die *Lsg.* durch Einsetzen in k. W. gekühlt, nach dem Abkühlen filtriert u. der Nd. 2—3 mal mit h. W. gewaschen. Der Nd. wird auf dem Filter in möglichst wenig HCl (1:1) gelöst, die *Lsg.* in dem vorher benutzten Becherglase auf 100 ccm verd. u. nach der Neutralisation mit NH_3 die Fällung in der angegebenen Weise wiederholt. In den vereinigten Filtraten zeigen sich wie Aluminiumhydroxyd aussehende Flocken. Diese Flockenbildung wird aber nicht durch die Ggw. von Aluminiumhydroxyd, sondern durch die Verd. der stark konz. Natriumdicarbonatlsg. mit W. veranlaßt. Das auf dem Filter verbliebene Aluminiumhydroxyd wird von neuem in HCl (1:1) gelöst, mit NH_3 gefällt u. in der üblichen Weise bestimmt. Die das Beryllium gelöst enthaltenden vereinigten Filtrate werden in einem bedeckten Becherglase mit konz. HCl neutralisiert, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß durch das entweichende Gas kein mechanischer Verlust entsteht. Kurz bevor die *Lsg.* neutral wird, fällt ein Teil des Berylliums als Hydroxyd aus, geht aber bei Zusatz von mehr S. sofort wieder in *Lsg.* Die *Lsg.* wird gekocht, damit alle CO_2 entweicht, u. sich kein Ammoniumcarbonat bilden kann, mit NH_3 gefällt, zum Sieden erhitzt, absetzen gelassen, filtriert und der Nd. durch Auswaschen mit Ammoniumacetatlsg. chlorfrei gewaschen. Das Berylliumhydroxyd wird verascht u. als BeO gewogen. Bei der beschriebenen Art der Trennung wird etwas zuviel Aluminiumoxyd und etwas zu wenig BeO gefunden, weil das Aluminiumhydroxyd etwas Berylliumhydroxyd mitreißt, u. zwar besonders bei Ggw. von viel Aluminium. Die Trennung ist in diesem Falle noch vollkommener, wenn das sd. heiße Gemisch der Chloride einer nahezu sd. *Lsg.* von Natriumdicarbonat zugesetzt wird, die so viel Dicarbonat enthält, daß der Dicarbonatgehalt des Flüssigkeitsgemisches nahezu 10% beträgt. Das Gemisch wird sodann $\frac{1}{2}$ Minute lang im Sieden erhalten, abgekühlt und in der beschriebenen Weise weiter behandelt. Bei Ggw. von Fe wird die Trennung in gleicher Weise ausgeführt. — Die Beleganalysen zeigen, daß die Methode eine sehr genaue Trennung gestattet. Berylliumhydroxyd muß mit W. ausgewaschen werden, das einen Elektrolyten gelöst enthält (Ammoniumacetatlsg.), weil sonst das kolloidale Hydrat durch das Filter geht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1589—95. Nov. [1/6.] 1906. Durham. New-Hampshire Coll.)

ALEXANDER.

E. Rupp, *Über die volumetrische Bestimmung des Quecksübers.* Der Vf. beschreibt eine volumetrische Methode zur *Best. des Hg* in den Halogeniden u. dem Cyanid. Man gibt zu einer Mercurisalzlsg. (ca. 0,2 g in 25—50 ccm) 1—2 g KJ, so daß der anfangs entstehende Nd. wieder in *Lsg.* geht, macht mit NaOH oder KOH alkalisch u. fügt unter Umschwenken eine Mischung von 2—3 ccm 40% ig. Formaldehydlsg. und 10 ccm W. hinzu. Nach 30—60 Sekunden säuert man mit Essigsäure bis zum deutlichen Geruch an, fügt überschüssige $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. (25 ccm) hinzu, bringt das metallische Hg durch Schütteln in *Lsg.* u. titriert den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat mit oder ohne Anwendung von Stärkelsg. als Indicator zurück. — Die Verwendung von Mineralsäure an Stelle von Essigsäure ist nicht angezeigt — Bei der *Best.* von Mercurinitratlsgg. übt eine etwaige Jodabscheidung beim Zusatz von KJ keinen störenden Einfluß. — Mercuriverbb. müssen zuvor in Mercuriverbb. übergeführt werden. Bei Halogeniden geschieht dies durch Brom. Bei Mercurosulfat und -nitrat säuert man die *Lsg.* mit der entsprechenden Säure an und gibt Permanganatlsg. bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu. Überschüssiges Permanganat wird dann durch das Jodid, bezw. den Formaldehyd unschädlich gemacht. — Dasselbe Oxydationsverfahren dient zur Entfernung von salpetriger S. u.

zur Vorbereitung von Mercurosalzen zur Titration nach dem Rhodanverf. (RUFF, KRAUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2015; C. 1902. II. 156). In letzterem Falle wird das überschüssige Permanganat durch Ferrosulfatpulver entfernt. — Bei der Best. des Hg in Mercuricyanidlag. säuert man nach der Reduktion in alkal. Lag. die essigsaure Jodlag. nach dem Verschwinden des Hg mit etwas H_2SO_4 an, ehe man mit Thioisulfat titriert, um die B. von Jodecyan zu verhindern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3702—4. 10/11. [25/10.] 1906. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) SCHMIDT.

C. Ulpiani u. A. Parrozzani, *Rasche Methode zur Bestimmung von Citronensäure im Citronensaft*. Die Methode beruht darauf, daß eine Lag. von Citronensäure, die $CaCl_2$ enthält, mit NaOH in der Kälte gefällt wird, wenn die ganze S. gesättigt, und in der Wärme, wenn $\frac{1}{2}$ gesättigt ist. Demnach gibt die Differenz zwischen der Zahl der erforderlichen ccm NaOH, damit die Fällung in der Kälte eintritt, und derjenigen, damit die Fällung in der Wärme eintritt, $\frac{1}{2}$ der in der Lag. enthaltenen Citronensäure an. Die Best. in gekochten Säften geschieht folgendermaßen: a) Man bestimmt in einem bekannten Volumen des Saftes annähernd mit n. NaOH die Gesamtacidität. b) In 50 ccm des gekochten Saftes sättigt man in einem tarierten 200 ccm Kolben mit etwa $\frac{1}{10}$ -n. NaOH die Gesamtacidität, wobei nach dem Kochen Weinsäure und Oxalsäure, die höchstens $\frac{1}{10}$ der Gesamtacidität der Säfte bilden, ausfallen, fügt etwa 17 g $CaCl_2$ und 5 g Tierkohle hinzu, kocht, kühlt ab, füllt zur Marke auf und macht mit dem Filtrat I eine Probe in der Kälte: Zu 50 ccm des Filtrats fügt man unter fortwährendem Schütteln n. NaOH bis zur bleibenden leichten Trübung und notiert die Anzahl ccm A. II eine Probe in der Wärme: Man titriert noch 50 ccm sd. Filtrats mit n. NaOH wie bei I, wobei man zweckmäßig erst annähernd die Zahl der erforderlichen ccm B. ermittelt. — A — B stellt die Zahl der ccm n. NaOH dar, die $\frac{1}{2}$ der in den 50 ccm enthaltenen Menge Citronensäure entsprechen. Dann ist $\frac{(A-B) \cdot 0,07}{2} \cdot 3$

die Menge der gesamten in den 50 ccm enthaltenen Menge Citronensäure, wobei 0,07 die g HNO_3 angibt, die in 1 ccm der Lag. von n. Citronensäure enthalten sind. — Die angegebene Methode lieferte bei Citronensäurelagg. genaue Zahlen, ebenso wie die offizielle Methode; nach letzterer sättigt man mit NaOH ein bestimmtes Volumen des Saftes, verdampft, versacht und titriert mit normaler H_2SO_4 . Diese letztere Methode gibt bei Citronensäurelagg., die noch Alkalicitrate, Oxalsäure, Weinsäure und Salse oder Mineralsäuren, (HCl, HNO_3 oder H_2SO_4), enthalten, zu hohe Werte, weil auch die übrigen SS., die sich immer in den gekochten Säften finden, als Citronensäure bestimmt werden. Die Methode der Vff. ermittelt dagegen nur den Gehalt an Citronensäure. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 517 bis 518. 21/10. 1906. Rom. Landw. Station.) ROTH-Cöthen.

Emile Kohn-Abrest, *Verfahren zur Bestimmung der in den Samen von Phaseolus lunatus enthaltenen Cyanwasserstoffsäure* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 586; C. 1906. I. 1273). Das bereits l. c. erwähnte Verf. zerfällt in zwei Abschnitte. Zuerst maceriert man 50 g zerkleinerte Samen mit 500 ccm W. in einem gut verschlossenen Kolben 4 Stunden bei 37° oder 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, setzt dann zur Verhütung des lästigen Schäumens 10 ccm HCl hinzu u. destilliert 150 ccm im Sandbade ab. Sodann versetzt man den noch h. Destillationsrückstand mit 50 ccm HCl u. destilliert nochmals 300 ccm ab. Die Destillate macht man mit Kalilauge alkal., säuert die Fl. mit Selzer W. wieder an und titriert sie mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. 1 ccm der letzteren = 0,00135 g HCN . In weißen Birmabohnen fand Vf. 0,00891—0,02079, in gefärbten Birmabohnen 0,01075—0,01269% HCN .

Durch die erste Dest. werden etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamt-HCN-Menge ermittelt. (Mon. scient. [4] 20. II. 797—98. Nov. 1906.)
DÜSTERBEHN.

Alois Arnost, Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Camphers. Für die Best. des Camphers im Celluloid existiert nur ein Verf. von F. FÖRSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2981; C. 90. II. 1032), welches sich auf die Drehung der

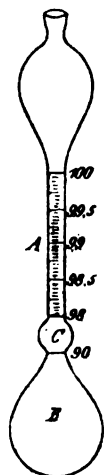


Fig. 4.

Polarisationsebene durch eine Benzol-Campherlag. gründet, jedoch nicht einfach auszuführen ist. Vf. versuchte, zur Vereinfachung das von WENDER und GREGOR (Österr. Chem. Ztg. 3. 233; C. 1900. II. 215) zur Best. von äth. Ölen in Drogen etc. angegebene Verf. (Volumenzunahme von PAe.) für Campherbest. anzuwenden. Er änderte den App. in der Weise ab, daß er das kalibrierte Rohr A (Fig. 4) so verlängerte, daß 0,02 ccm genau abgelesen werden können, und fügte eine 8 ccm fassende Kugel C zwischen A und B ein. (Der App. ist zu beziehen von PAUL HAAACK, Wien IX, Garelligasse 4.) Zur Best. von Campher in Lag. wurde der trockene App. in einem Wasserbad von 15° mit Hilfe eines langen Trichters bis 90 mit verd. H_2SO_4 (1 : 20), welche mit Säurefuchsin zum besseren Ablesen leicht gefärbt war, und bis 100 mit der Campherlag. gefüllt. Nach gutem Durchmischen wurden 50 ccm PAe. (D. 0,64—0,67) zugegeben, 2 Minuten kräftig geschüttelt und nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei 15° abgelesen. Dabei ist die Alkoholkontraktion (wofür im Original eine Tabelle angegeben) zu berücksichtigen und außerdem die D. des Camphers, 0,993, das das Volumen des Camphers bestimmt wird, aber Gewichts-

prozente angegeben werden; das Ergebnis ist deshalb mit $\frac{1}{0,993} = 1,0074$ zu multiplizieren. Die allgemeine Formel in % (P) lautet: $P = (a - k) \cdot 10,074$, worin a die PAe.-Zunahme und k die Alkoholkonzentration bedeutet. Bei jeder Campherbest. muß auch der Alkoholgehalt der Lag. genau festgestellt werden, indem man denselben in 50 ccm der alkoh.-wss. Schicht nach Zusatz von NaOH, bis zur alkal. Rk., durch Dest. ermittelt. Vf. beweist durch Prüfung selbst hergestellter Campherlagg. die Brauchbarkeit seiner Methode.

Für Unters. von Celluloid werden 10 g der fein geraspelten Gegenstände mit 100 g 25%ig. NaOH in einem Erlenmeyerkölbchen erst ruhig stehen gelassen und sodann bei etwa 80° verseift, bis eine gleichmäßige M. entstanden ist; schließlich wird der Campher nach Zugabe von Bimsstein in der Weise abdestilliert, daß man aus einem in dem Verschlussstopfen steckenden Tropftrichter fortgesetzt anfangs kleinere Mengen A. und zuletzt etwas mehr davon zufließen läßt, um dadurch den Campher aus dem Kühler zu entfernen; das Dest. fängt man in einem 100 ccm-Kölbchen auf und ermittelt darin den Camphergehalt wie oben beschrieben. Die Verseifung und Dest. dauert ungefähr drei Stunden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 13. 532—39. 1/11. 1906. Czernowitz. K. K. allgem. Unters.-Anst. für Lebensmittel.)

DITTRICH.

G. A. Hertler und M. Louise Foster, Die Trennung des Indols vom Skatol und deren quantitative Bestimmung. Die Trennungsmethode beruht darauf, daß in einem Indol und Skatol enthaltenden Gemisch, welches aus Fäulnisprodd. durch Dest. gewonnen wird, das Indol mit β -naphthochinonmonosulfosaurem Na einen unl. Nd. gibt. Das Skatol wird durch Dest. von der Indolverb. getrennt. Skatol wird mit Hilfe einer kolorimetrischen Methode bestimmt, die auf der durch

EHRLICHs Reagens (Dimethylaminobenzaldehyd 5 Tle., 10%ig. H_2SO_4 , 100 Tle.) hervorgerufenen Blaufärbung beruht. Anwendung bei Faecesunters.: 25,0 g Faeces, 25 ccm H_2O , 1–2 ccm 10%ig. NaOH-Lauge werden im Wasserdampfstrom destilliert, bis das Destillat mit Dimethylaminobenzaldehydsg. keine Rk. mehr gibt (ca. 1 Stunde). Das Destillat wird mit KOH oder NaOH alkalisch gemacht und 2%ige β -Naphthochinonnatriummonosulfatlg. zugesetzt. Nd. wird abfiltriert, Filtrat angesäuert und im Wasserdampfstrom destilliert. Das Skatol enthaltende Destillat wird mit EHRLICHschem Reagens im Überschuss versetzt unter Zusatz von wenig verd. HCl. Überschuss von HCl ist zu vermeiden, da Entfärbung eintritt. Blaue Reaktionsflüssigkeit wird mit $CHCl_3$ geschüttelt. Die blaue Chlf.-Lsg. wird im DUBOSQschen Colorimeter geprüft. Bereitung der Standardlg.: 0,005 g Skatol lösen in H_2O , kochen mit überschüssiger Dimethylaminobenzaldehydsg., schütteln mit 100–150 ccm Chlf. 10 ccm dienen als Standard. Bei schwachen Skatollsgg. und Ggw. von Indol ist bei Bereitung der Standardlg. Spur Indol zuzugeben. Farbenton violett. Die Resultate sind quantitativ befriedigend. (Journ. of Biol. Chem. 2. 287–71. [10/7. 1906.])

BRAHM.

H. Pellet, *Die reduzierenden Substanzen und ihre Bestimmung.* — Die Herstellung der Fehlingschen Lösung. — Die Bestimmung der reduzierenden Körper in den Zuckern und den verschiedenen Erzeugnissen der Zuckerfabrikation. Vf. empfiehlt die FEHLINGSche Lsg. nach VIOLETTE u. schildert die von ihm eingehaltene titrimetrische Unters. von Zuckerlsgg., sowie ein seit 10 Jahren erprobtes Verf. bei der gewichtsanalytischen Best. der reduzierenden Verbb. in gefärbten Zuckerfabrikatprodd. Es ist nach Vf. besser, die mit FEHLINGScher Lsg. versetzte Zuckerlag. nicht zu kochen, sondern in einem mit Ausgufs versehenen Gefäße aus böhmischem Glase im sd. Wasserbad auf 85–88° zu bringen u. von diesem Zeitpunkt an noch 3 Min. weiter zu erhitzen, da so mehrere Bestst. zugleich ausgeführt werden können, die Erwärmung sehr gleichmäßig, die Reduktion vollständig u. der Einfluß anderer Verbb. vermindert ist.

VAN DORMAEL (Ann. de Pharm. 1905. Juli) hat hervorgehoben, daß blaues Kupferhydroxyd vom Filter zurückgehalten wird u. dadurch eine Fehlerquelle entsteht. Dem Vf. ist seit langem bekannt, daß Filter, durch welche FEHLINGSche Lsg. gelaufen ist, nicht vollständig ausgewaschen werden können, so daß hierfür zweckmäßig eine Korrektur zwischen 8 u. 7 mg je nach der Arbeitsweise u. dem verwendeten Papier anzubringen ist. Durch das von VAN DORMAEL empfohlene Auswaschen mit 1%ig. Seignettesalzlsg. kann etwas CuO gel. werden. Nach Vf. wird nicht Kupferhydroxyd, sondern gleichzeitig Cu u. Tartrate zurückgehalten.

Die von HERZFELD aufgeworfene Frage, ob die Inversion nach CLERGET wirklich den kristallisierbaren Zucker in einem Prod. angibt, das gleichzeitig verschiedene reduzierende Verbb. enthält, beantwortet Vf. dahin, daß nach neueren Unters. u. wie schon früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 1899. 1020) von ihm angegeben wurde, die Inversion nach CLERGET die einzige hier anwendbare Methode bleibt.

Die in den Rohrzucker- und Rübensuckerfabrikaten enthaltenen reduzierenden Verbb. sind identisch, differieren nur in der Menge u. bestehen aus Lävulose und Dextrose in wechselnden Mengen. In manchen Melassen können jedoch noch Substanzen vorhanden sein, welche bei längerem Kochen auf FEHLINGSche Lsg. einwirken. Auch in Rücksicht auf die Ggw. dieser Verbb. ist es vorteilhafter, die Reduktion im sd. Wasserbade vorzunehmen. (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1906. 1012 bis 1022. Nov. 1906.)

MACH.

F. G. Wiechmann, *Elektroentfärbung, eine Studie in der optischen Zuckerana-*

lyse. Bei sehr zahlreichen, im einzelnen nicht widersagebenden Vers., mit Hilfe des elektrischen Stromes eine für die Polarisation genügende Klärung gefärbter Zuckerlsgg. zu erhalten, wurden die besten Resultate in einer besonderen Zelle, deren beide Elektroden aus Blei bestanden, mit W. als Lösungsmittel ohne weiteren Zusatz erhalten; die erzielte Entfärbung betrug im Mittel 90,56%. Die hierbei beobachtete geringe Erhöhung der Polarisation ist nach weiteren hierauf bezüglichen Vers. wahrscheinlich auf die Einw. des elektrischen Stromes auf optisch-aktive Nichtzucker zurückzuführen. Einzelheiten s. Original. (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1906. 1056—82. Nov. 1906.) MACH.

Anton Burr, Fettbestimmung in unverdünntem Rahm nach der Acid-Rahm-Methode von Siehler. Das Verf. eignet sich zu Massenbest., ist leicht auszuführen und gibt Resultate, welche ganz gut mit den nach GOTTLIEB-RÖSE und GERBER erhaltenen übereinstimmen. Um die am Rahmprüfer abgelesenen Volumenwerte in Gewichtsprozente überzuführen, kann man die D. des Rahms aus D. der Magermilch 1,035, D. des Fettes 0,93 und den Analysenresultaten nach LOTTERHOS (Molkereistg. Hildesheim 1906. Nr. 23) berechnen. (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 2. 481—86. Nov. 1906. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) FRANZ.

O. Mohr, Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürsen. Die früher (Wehschr. f. Brauerei 23. 136; C. 1906. I. 1459) angegebene Umrechnungstabelle der Refraktometerwerte in Grade BALING hat nur innerhalb enger Konzentrationsgrenzen Gültigkeit, da das Verhältnis zwischen Refraktion und Konzentration sich in der Weise ändert, daß gleiche Extraktmengen bei zunehmender Konzentration einen erhöhten Refraktationszuwachs hervorrufen. Nachdem die Größe des Zuwachses für bestimmte Konzentrationen ermittelt war, konnte eine Tabelle berechnet werden, aus welcher die Konzentration für eine abgelesene Refraktion entnommen werden kann. Die refraktometrisch ermittelten Werte stimmen mit den pyknometrischen sehr gut überein. Da die dunklen Würsen etwas höhere Werte geben als die hellen, und da vielleicht verschiedene Maischmethoden einen Einfluß auf die Refraktion haben, so muß die Richtigkeit der Tabelle für alle Fälle erst noch in der Praxis erwiesen werden. (Wehschr. f. Brauerei 23. 609—11. 10/11. 1906. Berlin. Inst. für Gärungsgewerbe.) FRANZ.

J. E. Thomsen, Analyse des Pigmentes in einer eine brennbare Substanz enthaltenden Farbe. Nach den üblichen Methoden läßt sich Graphit von dem als Vehikel des Pigmentes dienenden Firnis nicht trennen. Dies gelingt auf folgende Weise: Die Farbe wird mit so viel reinem Äthyl- oder Methylalkohol vermischt, daß die Alkoholmenge das 10—12fache des vorhandenen Öles beträgt. Das Gemisch wird schwach erwärmt u. ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang trockne HCl eingeleitet. Das Öl geht dann in Lsg. und kann durch Filtration von dem unl. Pigmente getrennt werden. Letzteres wird auf dem Filter mit alkoh. HCl ausgewaschen, und C oder eine andere verbrennbare Substanz kann leicht bestimmt werden. Fe und andere derartige Substanzen gehen in Lsg. und können dem alkoh. Filtrate nach Vermischen mit PAe. durch Ausschütteln mit W. entzogen werden. Soll das Pigment auf Graphit oder amorphe Kohle geprüft werden, so wird eine gewogene Menge des Rückstandes gepulvert. Graphit muß zu diesem Zwecke mit Sand gemischt werden, der durch HF wieder entfernt werden kann. Ca. 0,5 g der fein gepulverten Kohle werden in einem trocknen 100 ccm-Becherglas mit 10—15 ccm konz. HNO₃ (D. 1,50) auf 60—70° erwärmt, 3—4 g KClO₃ zugefügt und die Ope-

ration wiederholt, bis ein gelbes Graphitoxyd erhalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc., 28. 1602—3. Nov. 1906. Jersey City, Lab. of the Dixon Crucible Co.)
ALEXANDER.

Technische Chemie.

H. Schreiß, *Die Reinigung der Abwässer*. Bericht über die Fortschritte in den letzten zwei Jahren. (Chem.-Ztg. 30. 1111—14. 10/10. 1906. Bremen.) HAHN.

Gilbert Newton Lewis, *Das Gleichgewicht des Deaconprozesses*. Um das Gleichgewicht dieser technisch wichtigen Rk.: $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ festzustellen, werden HCl u. O_2 in verschiedenen bekannten Verhältnissen in einem Gasometer über konz. H_2SO_4 gesammelt, dann in eine Reaktionskammer geleitet, die aus einem Glassylinder besteht, welcher mit CuCl_2 -getränktem Bimsstein als Katalysator gefüllt ist. Dieser Glassylinder wird in einem elektrisch geheizten und gut gerührten Bad von geschmolzenem KNO_3 — NaNO_3 auf die Versuchstemperatur erhitzt, die durch eine eigene Reguliervorrichtung in Art eines Relais konstant erhalten wird. Die Gase bleiben bestimmte Zeit in der Reaktionskammer (der Druck darin wird durch ein Manometer gemessen) und werden schließendlich durch ein mit konz. H_2SO_4 beschicktes Rohr in eine Gaspipette geleitet und analysiert. Der Inhalt der Pipette wird mit $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lsg. geschüttelt, der unabsorbierte O_2 volumetrisch bestimmt, das Cl_2 in der KJ-Lsg. durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und sodann in derselben Lsg. der HCl nach Hinzufügen von Phenolphthalein mit Alkali titriert.

Da das CuCl_2 anfangs mit den durchgesandten Gasen (vielleicht unter B. von Oxychloriden) reagiert, müssen dieselben einige Tage durch die Reaktionskammer geschickt werden, bis der Katalysator seinen stationären Zustand erreicht hat. Dann werden übereinstimmende Resultate erhalten, obgleich die Zeit, während der das Gasgemenge im Reaktionszylinder verbleibt, von 20 Min. bis 12 Stdn. und die Verhältnisse von O_2 : HCl in den Anfangsgasen wie 1 : 10 variiert werden. Es scheint, daß das Gleichgewicht umso rascher erreicht wird, je größer der Prozentgehalt von O_2 in den ursprünglichen Gasen ist. Aus den Resultaten wird das Verhältnis von freiem Chlor zum Gesamtchlor in den Endgasen und die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \text{ berechnet.}$$

Als Mittelwerte ergeben sich für 352°K 4,06, für 386°K 2,98, für 419°K 2,40. — Die thermodynamische Berechnung ergibt unter der Annahme, daß die Wärmeentwicklung der Rk. $\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O} = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$ für konstanten Druck $Q = 6900 \text{ cal}$ von der Temperatur unabhängig ist, die Gleichung $\log K = \frac{1509}{T} - 1,811$, die die Versuchsergebnisse gut wiedergibt.

Für 480° gibt diese Formel K 1,56; daß sich aus den Vers. von LUNGE und MARMEK (Z. f. angew. Ch. 1897. 106; C. 97. I. 724) für diese Temperatur ein höherer Wert $K = 2,0$ berechnet, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei den Versuchen dieser Forscher das CuCl_2 zu kälteren Stellen sublimierte. Für 1537° ergibt die Extrapolation nach der obigen Formel K 0,106 in guter Übereinstimmung mit dem Wert von K 0,133, der sich aus LÖWENSTEIN'S Bestst. der Dissoziation von HCl u. von Wasserdampf bei dieser Temperatur (Z. f. physik. Ch. 54. 715; C. 1906. I. 1134) berechnet.

Aus der Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses für 25° u. den Messungen DOLEZALEK'S über die EMK der Chlorknallgaskette läßt sich die EMK der Wasser-

stoff-Sauerstoffkette bei 25° zu 1,207 Volt berechnen, während Vf. früher (S. 3) auf einem andern Wege dafür den Wert $1,217 \pm 0,010$ Volt erhalten hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1380—95. Okt. [17/8.] 1906. Mass. Inst. of Technology. Research. Lab. of Physical Chemistry.) BRILL.

Carl Mayer, *Die Gewinnung des Kochsalzes in der Türkei*. Angaben über die ziemlich bedeutende und zum Teil nach den Erfahrungen der modernen Zeit geschehende Gewinnung des Kochsalzes in Salinen, Bergwerken, aus Salzseen, salzhaltigen Quellen und Sümpfen in Kleinasien, Syrien und am Roten Meere. (Chem.-Ztg. 30. 1117. 10/10. 1906. Burgdorf. Schweiz.) HAHN.

M. Le Blanc und K. Novotný, *Über die Kaustisierung von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat mit Kalk*. Ausser einer rein experimentellen Unters. von LUNGE und SCHMID und einer theoretischen Behandlung der Kaustisierung durch BODLÄNDER (Z. f. angew. Ch. 18. 1137; C. 1906. II. 534) sind wissenschaftliche Abhandlungen über diesen wichtigen Vorgang anscheinend nicht veröffentlicht. Aus der Reaktionsgleichung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung $K = \frac{(\text{OH}')^2}{\text{CO}_3''}$. Diese läßt sich auch aus den Löslichkeiten ($L_{\text{Ca(OH)}_2}$ und L_{CaCO_3}) berechnen zu $K = 4L^2_{\text{Ca(OH)}_2} : L^2_{\text{CaCO}_3}$. Hierbei muß aber die unvollständige Dissoziation des Ca(OH)_2 berücksichtigt werden. Diejenige des CaCO_3 kann als vollständig angesehen werden, aber bei diesem Salz muß die Hydrolyse in Betracht gezogen werden.

Vff. ermittelten diese auf Grund von Messungen durch Rubinstein mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Löslichkeitsbest. zu 80%, bei 18°, resp. 67 oder 72%, bei 95—100°; vgl. zu den Leitfähigkeitsmessungen GARDNER, GERASSIMOW, Z. f. physik. Ch. 48. 359; C. 1905. II. 172. Mit diesen Zahlen berechnen sie die Gleichgewichts-konstante nach obiger Gleichung für 18°, indem für die Löslichkeit des CaO in reinem W. der D'ANSELMESsche Wert $\frac{1,19 \text{ g}}{1}$ bei 18° angenommen wurde. $K_{18} = 16040$ (ohne Berücksichtigung der Hydrolyse ist $K = 1200$).

Die Kaustifizierungsverss. umfassen die Gleichgewichtsbest. in 1-, 2-, 3-n. Soda- und Pottaschelsgg. mit Kalk, wobei das Gleichgewicht meist von beiden Seiten her ermittelt wurde. Bei der Titration des Hydroxyds nach vorausgegangener Best. des Gesamtalkalis, wobei das Carbonat durch BaCl_2 ausgefällt wurde, ergab sich dadurch eine Schwierigkeit, daß BaCl_2 durch Ggw. von Na_2CO_3 sauer wurde, jedoch nur in 0,1-n. Lsgg.

An den Verss. beteiligten sich Mündel, Spanier, v. Stritzky, Westin und Novotný. Die Ausbeuten verschlechtern sich mit steigender Konzentration des Carbonatgehaltes, was nach der Theorie zu erwarten war. Aber auch das Gleichgewicht erleidet im selben Falle einen Rückgang. Eine mit Sicherheit nachweisbare Verschiebung des Gleichgewichts durch die Temperatur ist nicht festzustellen. Die Wärmetönung der in Betracht kommenden Rkk. unterscheidet sich nicht viel von Null. Die Vff. fanden als Ausbeuten in Prozenten bei 100°: 99,3 (98,2) bei 1-n. Na_2CO_3 , 97,4 (96,9) bei 2-n. Na_2CO_3 , 93,7 (93,6) bei 3-n. Na_2CO_3 ; bei 150°: 97,2 bei 2-n. Na_2CO_3 , 93,3 bei 3-n. Na_2CO_3 . Die Werte stimmen gut mit den von LUNGE und SCHMIDT ermittelten überein. Die bei Kalium ermittelten Werte zeigen aber starke Abweichungen von den von LUCAS erhaltenen. Sie erhielten z. B. für 20—25° eine Ausbeute von 98,1%, LUCAS 93,87% in 1-n. Lsg.

Die technischen Betrachtungen beziehen sich auf vorhandene Patente, nach denen eine bessere Ausbeute durch Drucksteigerung erzielt werden soll.

LUNGE u. SCHMID haben bereits nachgewiesen, daß ein Druck von 3 Atmosphären ohne Einfluß ist. Für die Technik kommt daher nur in Betracht, die Reaktionsgeschwindigkeit durch hohe Temperatur, gute Rührung und großen Kalküberschuß zu beschleunigen. Es gelingt schon, in einer Stunde bei guter Rührung mit Dampf und 5% Überschuß an CaO Gleichgewicht zu erhalten. Ein Verlust an Soda kann durch B. von *Gaylussit* oder auch durch B. einer festen Lag. veranlaßt sein. (Z. f. anorg. Ch. 51. 181—201. 13/11. [18/8.] 1906. Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektroch. der Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Bertram Blount, *Fortschritte in der Zementindustrie*. Der Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der technischen Verf. und Untersuchungsmethoden (cf. J. Soc. Chem. Ind. 25. 726; C. 1906. II. 1525) in den letzten 20 Jahren. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1020—29. 15/11. [11/6.*] 1906. London.) FRANZ.

Aldo Bolis, *Die Wirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Gußeisen*. Wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff greift Gußeisen beim Kochen etwas an; hierbei überzieht sich aber das Gußeisen mit einer Schicht, welche das Eisen vor weiteren Angriffen schützt. Ist der CCl_4 feucht, oder selbst ein Überschuß von W. anwesend, dann sind die ätzenden Wkgg. sehr viel stärkere, ohne daß das Eisen sich mit einer Schutzschale umgeben kann, da das entstehende Eisenchlorür durch das W. aufgelöst wird. Da nun bei der Knochenfettextraktion die Anwesenheit von W. nicht vermieden werden kann, so kann CCl_4 in gußeisernen App. nicht als Extraktionsmittel verwendet werden. (Chem.-Ztg. 30. 1117—18. 10/11. 1906. Mailand.) FRANZ.

K. Andriik, *Saccharose und Raffinose in den Abfallungen von der Entsuckerung der Melasse nach Steffen*. Nach den Vers. des Vfs. geht bei der Entsuckerung der Melasse nach STEFFEN die Raffinose in die Abfällung über, und zwar in um so größerer Menge, je höher die Alkalität ist. Es kann durch Verstärkung der Alkalität ein raffinoseärmeres Saccharat erhalten werden, jedoch bei 2—2 $\frac{1}{2}$ -fach größeren Verlusten an Saccharose. Durch bloßes Einkochen der Abfällungen können 62—70% der darin enthaltenen Zuckerarten in Gestalt von Saccharaten gewonnen werden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 1—6. Okt. 1906. Prag. Vers.-Stat. für Zuckerind.) MACH.

Edmund Bäck, *Einiges über die Saturation*. Vergleichende Saturationsvers. führten zu der Schlusfolgerung, daß die Furcht vor den schädlichen Folgen der Übersaturation eine unbegründete ist. Man kann auf der 1. Saturation auf eine Alkalität von 0,06—0,05 CaO gehen, ohne eine Rücklag. des bereits ausgeschiedenen organischen Nichtzuckers und der organischen Ca-Salze befürchten zu müssen. Man erhält bei der Saturation auf eine Endalkalität von 0,06—0,05 CaO ebenso lichte Säfte mit etwas höherem Reinheitsquotienten, einen leichter zu entzuckernden Saturationschlamm und eine bessere Schlammarbeit bei kleiner Filterfläche der Pressanlage als bei der üblichen Saturation auf 0,1 CaO. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 119—24. Nov. 1906. Libáň.) MACH.

Jos. Dušek, *Über die verschiedenartige Beschaffenheit der erzeugten Rohsucker*. Vortragender erörtert die Beschwerden, welche über die gegenwärtig in Böhmen erzeugten Rohsucker erhoben werden, und ihre Ursachen und macht Vorschläge zu ihrer Beseitigung. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 125—30. Nov. 1906. Vortrag gehalten auf der Generalversamml. des Ostböhmisches Zuckerfabrikvereins, Chrudim 8/9. 1906.) MACH.

P. Lemoalt, *Über die Asofarbstoffe: Verbrennungswärme und Konstitutions-*

formel. (Vgl. Ann. Chim. Phys. [8] 4. 5; C. 1905. I. 1585.) Um zu entscheiden, ob den Oxy- und Aminoazokörpern die Azo- oder Chinonformel zukommt, hat Vf. zuerst die Azokörper von nicht zweifelhafter Konstitution, wie Azobenzol, studiert und dann die Azofarbstoffe daraufhin geprüft, ob die Einführung der auxochromen Gruppen die gewöhnlichen thermischen Erscheinungen hervorrufen oder nicht. Die Resultate befinden sich in voller Übereinstimmung mit der Azoformel. Die Azofarbstoffe verhalten sich in ihrer gewöhnlichen Form wie Azokohlenwasserstoffe, welche wirkliche OH-, bezw. NH₂-Gruppen fixiert haben. Immerhin könnte unter gewissen Einflüssen der Übergang in die Chinonform sich vollziehen. — Die Ergebnisse der Bestimmungen waren folgende:

	Verbrennungswärme b. konst. Druck		Bildungs- wärme
	gemessen	berechnet	
<i>Azobenzol</i>	1559,7	1559	—83,1 Cal.
<i>p-Azoanisol</i>	1805,5	1807	—2,3 "
<i>p-Azophenetol</i>	2110,1	2121	+19,7 "
<i>p-Oxyazobenzol</i>	1509,1	1508	—33,1 "
<i>Benzolazo-α-naphthol</i>	1969	1971	—53,8 "
<i>Benzolazo-β-naphthol</i>	1973,5	1971	—49,3 "
<i>1,2,4-Xylolazo-β-naphthol</i>	2288,9	2285	—39,5 "
<i>p-Methoxyazobenzol</i>	1676,5	1683	—36,6 "
<i>p-Aminoazobenzol</i>	1581,6	1583	—70,5 "
<i>p-Aminoazo-o-toluol</i>	1894,3	1897	—56,9 "
<i>p-Dimethylaminoazobenzol</i>	1909,6	1917	—71,9 "
<i>2,4-Diaminoazobenzol</i>	1605,5	1607	—59,9 "

Vergleicht man die experimentell gefundene Verbrennungswärme des Azobenzols 1559,7 mit der Summe 1532 der nach der Formel:

$$f[\text{C}_x\text{H}_y-\text{s}(\text{NmH}_2)] = 102x + 55/2y + 16,5m - 10s,$$

so ergibt sich ein Fehlbetrag von etwa 27 Cal. Dieser Wert 27 ist der obigen Formel als Ausdruck für die Doppelbindung zwischen den beiden N-Atomen hinzuzurechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 603—5. [22/10.* 1906.]) DÜSTERB.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 23r. Nr. 177297 vom 16/10. 1904. [1/11. 1906.]

Pierre Charles Eugène Meyer, Lyon, Frankr., *Verfahren zur Darstellung von Zinkhydroxyd*. Die Darst. geschieht durch Elektrolyse in der Weise, daß ohne Benutzung eines Diaphragmas, unter Verwendung von Zink als Anode und einer beliebigen, mit dem Elektrolyten nicht reagierenden Kathode eine sehr verd. *Wasserstoffsuperoxydlsg.* elektrolysiert wird.

Kl. 23i. Nr. 177625 vom 7/11. 1905. [30/10. 1906.]

Max Siegfried, Leipzig, *Verfahren zum Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation*. Die meisten Knochen enthalten außer den anorganischen Bestandteilen und der leimgebenden Substanz Proteinkörper, welche bewirken, daß die aus den Knochen dargestellte Gelatine trüb ist. Diese die Herst. von Leim oder Gelatine störenden Körper lassen sich nun aus den Knochen direkt oder, nachdem sie zur Ent-

fernung der anorganischen Bestandteile mit SS. behandelt worden sind, durch Ausziehen mit wss. *Ammoniak* entfernen, ohne daß hierdurch die leimgebende Substanz zerstört wird. Die so gereinigte M. gibt dann eine klare Gelatine.

Kl. 23^b. Nr. 175453 vom 12/3. 1904. [3/10. 1906].

Fritz Schwarz, Steglitz bei Berlin, *Verfahren zum Reinigen von rohen und destillierten Mineralölen, Braunkohlenteer und Mineralölrückständen mittels Schwefelsäure*. Bei der bisher durch Behandeln mit Schwefelsäure bewirkten Reinigung von *Boherdöl*, *Braunkohlenteer* etc. gehen nicht unerhebliche Mengen derselben durch infolge zu starker Einw. der S. stattfindende Verharzung verloren. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß die Rk. der Schwefelsäure durch Beigabe von *Sulfaten* gemildert wird, derart, daß zwar die zu entfernenden Verunreinigungen, nicht aber die Öle selbst verharzt werden, wodurch die Ausbeute an reinem Öl wesentlich erhöht wird. An Stelle der fertigen Sulfate, insbesondere *Alkalibisulfat*, können neben der S. auch solche Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallverb. verwendet werden, welche bei der Behandlung ein Sulfat ergeben. Das neue Verf. ist selbst für die sonst mit großen Ölverlusten verbundene Raffination der genannten Öle mit rauchender Schwefelsäure von Bedeutung.

Kl. 23^b. Nr. 175633 vom 21/3. 1905. [1/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163446 vom 18/6. 1903; vgl. C. 1905. II. 1207.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von in verdünnten Alkalilösungen leicht löslichen harzartigen Produkten aus Harzölen*. Wie gemäß dem ersten Zusatzpatent 171379 auf Birkenholzteer, läßt sich das Verf. des Hauptpatentes nun auch auf *Harzöle* mit gutem Erfolg anwenden. Auch diese, einschließlic der beim Schmelzen fossiler Harze entstehenden öligen Destillate, wie z. B. *Kopalöle*, insbesondere die schweren Harzöle, liefern bei der Behandlung mit *Luft* oder *Sauerstoff* oder *oxygenisierter Luft* in der Wärme feste, in verd. Alkalilösungen ll. Prodd., welche ihrer hellen Farbe u. harzartigen Beschaffenheit wegen noch weit größerer Verwendung fähig sind als die Prodd. des Haupt- u. des ersten Zusatzpatentes. Außerdem destillieren dabei leicht kondensierbare, wss. und öltartige Körper in größerer Menge über, welche ein aus zwei übereinander stehenden Schichten — einer öligen und einer wss. Schicht — bestehendes Destillat liefern. Auch diese Destillate, insbesondere der ölige Teil, sind mannigfacher Verwendung, z. B. zu medizinischen und technischen Zwecken, als Ersatzmittel für Terpentinöl u. s. w., fähig.

Kl. 23^b. Nr. 176468 vom 12/7. 1904. [24/10. 1906].

Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dgl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper*. Die bisher bekannt gewordene Abscheidung des *Asphalts* aus Mineralölen mittels Zusatzes von *Fuselöl*, *Benzin* u. dgl. verlangt, um eine leichte Trennung des Asphalts zu ermöglichen, verhältnismäßig viel der genannten Lösungsmittel. Da nun geringere Mengen derselben zwar schon eine Ausscheidung des Asphalts, nicht aber ein Absetzen desselben bewirken, so soll nunmehr seine Trennung von den Ölen bei Verwendung von nur zur Ausscheidung des Asphalts genügenden Mengen des Lösungsm., bezw. Fällungsmittels durch *Zentrifugieren* bewirkt werden. So kann ein Mineralöl, bei welchem ohne Anwendung der Zentrifuge die $2\frac{1}{2}$ —3fache Gewichtsmenge *Amylalkohol* zur Fällung und Abscheidung des Asphalts erforderlich ist, von diesem unter Anwendung von nur 0,85 Gewichtsteilen Amylalkohol durch Zentrifugieren befreit werden, da schon durch diesen geringen Zusatz der zur Trennung in der Zentrifuge erforderliche Unterschied in den D.D. erreicht wird.

Kl. 23e. Nr. 174712 vom 3/7. 1904. [2/10. 1906].

C. Stiepel, Hilchenbach i. W., Verfahren zum Festmachen von Petroleum u. dgl. Um bei Herst. von sogen. festem Petroleum durch Zusatz von Seifenmasse u. ohne gleichzeitigen Zusatz organ. Lösungsmittel erheblich größere Mengen dieser KW-stoffe in den festen, bezw. seifenlöslichen Zustand überführen zu können als bisher, wird die Seifenmasse mit solchen Mengen Salz versetzt, daß bei noch vollständiger gegenseitiger Lag. der Bestandteile der Zustand der Aussalzung nahezu erreicht ist, d. h. ein solcher, daß bei Zusatz nur geringer weiterer Mengen von Salz eine wirkliche Aussalzung herbeigeführt werden würde.

Kl. 26a. Nr. 177349 vom 6/1. 1905. [29/10. 1906].

Wladimir Melentjeff, Moskau, Einrichtung zur Verhütung der Bildung von Acetylenkupfer an Acetylenentwicklern aus Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen. Zur Vermeidung der höchst gefährlichen B. von Acetylenkupfer in aus Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen bestehenden Acetylenentwicklern werden nun die kupferhaltigen Bestandteile der letzteren mit solchen Metallen, z. B. Zink, in Berührung oder Verb. gebracht, welche hierbei eine Potentialdifferenz zeigen. Es hat sich gezeigt, daß durch diese Verbindung der kupfernen Acetylenentwickler mit einem elektropositiveren Metall diese gegen die schädliche Beeinflussung von Acetylenkupfer dauernd gesichert sind.⁴

Kl. 26e. Nr. 175848 vom 9/7. 1905. [30/10. 1906].

Hermann Blau, Augsburg, Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen versandfähigen Leuchtgases aus Destillationsgasen durch starke Kompression unter Wasserkühlung. Bei der durch starke Kompression unter Wasserkühlung bewirkten Herst. eines versandfähigen Leuchtgases gemäß Pat. 158198 geht nur ein Teil der gasförmigen KW-stoffe in den verflüssigten in Lag., während ein anderer Teil mit den permanenten Gasen über der entstandenen Flüssigkeit ungelöst verbleibt. Um auch diesen in Lag. überzuführen, werden den Destillationsgasen bei der Verdichtung noch niedrig sd.; leichtflüchtige, fl. KW-stoffe beigemischt, so daß nur die wl. permanenten Gase als Abgase ausgeschieden werden.⁴

Kl. 26a. Nr. 176746 vom 1/11. 1902. [8/11. 1906].

Walther Feld, Hönnigen a. Rh., Verfahren zum Waschen und Reinigen von Gasen u. Dämpfen, besonders von Destillations- u. Verbrennungsgasen, welche Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff etc. als Gemenge oder einzeln neben Ammoniak enthalten. Das Verf. bezweckt, die sich bei der Aufarbeitung besw. Regeneration der bisher benutzten festen Gasreinigungsmassen ergebenden Schwierigkeiten durch eine nasse Reinigung der genannten Gase zu vermeiden, und stützt sich im wesentlichen darauf, daß gewisse Salzsigg. fähig sind, die als wesentliche Verunreinigungen des Leuchtgases in Betracht kommenden schwachen, flüchtigen Säuren: Cyanwasserstoff, Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff zu absorbieren, wenn so viel Ammoniak zugegen ist, wie zur B. der Ammoniakverbb. dieser schwachen Säuren erforderlich ist. Als solche Legg. kommen in Frage die der Alkali-, der Erdalkali-, der Magnesia- und anderer Salze — allein oder in Mischung — deren Oxyde, Hydrate, Carbonate, Cyanide oder Sulfide beim Erhitzen Ammoniak aus seinen salzartigen Verb. auszutreiben vermögen. Bei Anwendung einer derart zusammengesetzten Gasreinigungsflüssigkeit bildet sich unter dem gleichzeitigen Einfluß des Ammoniaks und der genannten schwachen Säuren auf diese Salzsigg. das entsprechende nichtflüchtige Ammoniumsalz der S. des angewendeten Salzes und das Carbonat, Cyanid oder Sulfid der Base des angewandten Salzes. Durch bloßes Erhitzen der hierbei erhaltenen Laugen, wobei

Ammoniak und die absorbierten schwachen flüchtigen Säuren: Kohlensäure, Cyanwasserstoff u. Schwefelwasserstoff abdestillieren, wird die ursprüngliche Salzlösung zurückgebildet, d. h. die Reinigungsflüssigkeit in einfachster Weise regeneriert. Es liegt auf der Hand, daß je nach der Zus. des zu behandelnden Gasgemisches das neue Verf. in der verschiedensten Weise ausgeführt werden kann, wofür die Patentschrift ausführlich Anleitung gibt.

Kl. 29^b. Nr. 177520 vom 21/11. 1902. [10/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175421 vom 30/4. 1902; vgl. C. 1906. II. 1591.)

F. Bernhardt, Leisnig i. S. *Apparat zur Gewinnung von Pottaschelösung aus roher Wolle.* Bei dem Übertritt der Lauge von einem Behälterabteil des App. des Hauptpat. zum anderen durch freien Überfall über die verschiedenen hoch abgestuften Trennungswände der einzelnen Abteile mischt sich die aus einem Behälterabteil in den anderen eintretende Lauge nicht sogleich mit der in diesem befindl. Fl.; sie stellt sich vielmehr als besondere Schicht über diese und fließt auch als solche ab. Selbst durch die Wirkung der Pumpeneinrichtung wird hieran nichts wesentlich geändert. Es ist daher zweckmäßiger, die Lauge nicht an der Oberkante, sondern am Boden der einzelnen Behälterabteile abzulassen und oben nach dem nächsten Abteil hinüberszuführen. Zu dem Zwecke werden nun neben den Abteil-Trennungswänden, die jetzt gleiche Höhe erhalten, besondere verschieden hoch abgestufte Überlaufrohre oder ebensolche Kanäle angeordnet, oder aber die Wände werden als Hohlwände ausgebildet, die mit je zwei benachbarten Behälterabteilen oben und unten in Verb. stehen. Auf diese Weise wird die Fl. aus jedem Behälter unten ab- u. in den nächsten Abteil oben eingeführt, so daß ein schichtenweiser Abfluß vermieden wird.

Bibliographie.

- Abhandlungen zur Didaktik u. Philosophie der Naturwissenschaft.** Herausgegeben von **F. Poske, A. Höfler** und **E. Grimsehl.** Band I. Heft 6. Berlin 1906. Lex. 8. SS. V und 377—489. Mark 3.
- Arnold, C.,** Repetitorium der Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich. 12., verbesserte Auflage. Hamburg 1906. 8. XII u. 688 SS. Leinenband. Mark 7.
- Auerbach, F.,** Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. 2. Auflage. Leipzig 1906. 8. IV und 156 SS. mit 79 Figuren. Mark 1.
- Borchers, W.,** Die elektrischen Öfen. Erzeugung von Wärme aus elektrischer Energie u. Bau elektrischer Öfen. 2., vermehrte Auflage. Halle 1906. gr. 8. Mark 7.
- Brunner, R.,** Manufacture of Lubricants, Shoe Polishes and Leather Dressings. London 1906. 8. 184 pg. cloth. Mark 7,80.
- Celsus, A. C.,** Über die Arzneiwissenschaft, in acht Büchern. Übersetzt u. erklärt von **E. Scheller.** 2. Auflage, nach der Textausgabe von **DAREMBERG** neu durchgesehen von **W. FRIEBOES,** mit Vorwort von **R. ROBERT.** Braunschweig 1906. gr. 8. XL und 862 SS. mit 1 Bildnis, 4 Tafeln und 28 Figuren. Mark 18.
- Dennstedt, M.,** Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke. 2. Auflage. Hamburg 1906. 8. 89 SS. mit Figuren. Mark 2,40.

- Gertz, O.**, Studier öfver Anthocyan. Lund 1906. 8. LXXXVII u. 412 pg. Mark 10.
- Goerens, P.**, Einführung in die Metallographie. Halle 1906. gr. 8. Mark 10.
- Guttman, O.**, Handbuch der Sprengtechnik. 2. Auflage. Braunschweig 1906. gr. 8. XI und 99 SS. mit 4 Tafeln und 140 Figuren. Mark 6.
- Hausinger v. Waldegg, E.**, Die Ton-, Kalk-, Zement- u. Gipsindustrie. Band III: Der Gips. 2., gänzlich neubearbeitete Auflage, herausgegeben von A. MÖYR. Leipzig 1906. gr. 8. mit Abbildungen. Mark 16.
Band I u. II. 5. Aufl. 1901—1902. 728 u. 373 SS. mit Abbild. Mark 30.
- Höfer, H.**, Das Erdöl u. seine Verwandten. Geschichte, physikalische u. chemische Beschaffenheit, Vorkommen, Ursprung, Auffindung u. Gewinnung des Erdöles. 2. Auflage. Braunschweig 1906. gr. 8. XVII und 279 SS. mit 1 Tafel und Figuren. Mark 10.
- Hoppe, F.**, Lexikon der Elektrizität und Elektrotechnik. Wien 1906. gr. 8. VI und 960 SS. mit 700 Figuren. Halbfranzband. Mark 12,50.
- Klöcker, A.**, Die Gärungsorganismen in der Theorie u. Praxis der Alkoholgärungsgewerbe, mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen und Arbeiten gärungsphysiologischer u. -technischer Laboratorien. 2., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. 408 SS. mit 157 Abbildungen. Mark 12.
- Ledebur, A.**, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. 3., neubearbeitete u. erweiterte Auflage. Berlin 1906. 8. Leinenband. Mark 4.
- Linde, O.**, Repetitorium der Pharmakognosie in Tabellenform. Mit besonderer Berücksichtigung des Arzneibuches für das Deutsche Reich bearbeitet. Göttingen 1906. Lex. 8. IV und 195 SS. mit 46 Figuren. Mark 4.
- Maréchal, C.**, Le Sucre et les Plantes saccharifères. Bruxelles 1906. 8. 147 pg. av. figures. Mark 2.
- Morgan, J. L. R.**, Physical Chemistry for Electrical Engineers. New-York 1906. 8. VIII and 230 pg. with figures. cloth. Mark 7,50.
- Neumann, R. O.**, Die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genussmittel. München 1906. 8. 124 SS. mit 3 Tafeln. Mark 4,50.
- Les Progrès récents de la Chimie.** Conférences faites au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne sous la direction de A. Haller. Série II. Paris 1906. 8. 313 pg. Mark 4,50.
Série I. 1905. 321 pg. Mark 4,50.
- Rakusin, M. A.**, Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte. Anleitung zur Expertise des Erdöls, seiner Produkte u. der Erdölbehälter. Braunschweig 1906. 8. mit 59 Figuren. Mark 12.
- Rümpler, A.**, Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation. Braunschweig 1906. 4. VI und 385 SS. mit 2 Tafeln und 366 Figuren. Mark 15.
- Salomon, H.**, Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland. Wörterbuchartig angeordnete Nachrichten u. Beschreibungen städtischer Kanalisations- und Kläranlagen in Deutschen Wohnplätzen. (Abwässerlexikon.) Band II. Lieferung 1: Emsgebiet nebst vorgelagerten Inseln u. Wesergebiet. Jena 1906. gr. 8. SS. 1 bis 138 mit 11 Tafeln und 11 Figuren. Mark 5.
- Schoch, E. P.**, Special Experiments and Discussions in Introductory Chemistry. Boston 1906. 8. VII and 62 pg. cloth. Mark 2,50.
- Stolze, F.**, Katechismus der allgemeinen photographischen Laboratoriumsarbeiten. Halle 1906. 8. Mark 1.
- Thorpe, T. E.**, JOSEPH PRIESTLEY. London 1906. 8. 238 pg. cloth. Mark 2,70.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

- | | |
|--|--|
| <p>Klasse:
 20. Dezember 1906.
 120. S. 20964. Pseudojone, Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus —. Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminde, Holzminde. 5/4. 1906.
 221. F. 21603. Pigmentfarben, Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/4. 1906.</p> | <p>Klasse:
 421. B. 44018. Wägegölischen für Flüssigkeiten mit eingeschliffenem hohlen Stopfen. Karl Buschmann, Dresden-N. 5/9. 1906.
 78c. B. 38185. Perchloratsprengstoff. Frank Eustace Wilkins Bowen, London. 3/10. 1904.
 80b. C. 18761 Zement, Verfahren zur Herstellung von — durch Behandeln heissflüssiger Hochofenschlacke mit Kalkmilch. Dr. Heinrich Colloaens, Berlin. 30/6. 1906.</p> |
|--|--|

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyl & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
 (Fernsprecher Amt VI 2819)
 und in Wien IX, Hoerlgrasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.



Preussischer Beamten-Verein in Hannover.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.)

Billigste Lebensversicherungs-Gesellschaft für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunalbeamte, Geistliche, Lehrer, Lehrerinnen, Rechtsanwälte, Ärzte, Zahnärzte, Tierärzte, Chemiker, Ingenieure, Architekten, kaufmännische und sonstige Privat-Beamte.

Versicherungsbestand 288 294 968 Mk. Vermögensbestand 98 000 000 Mk.
Überschuss im Geschäftsjahre 1905: 3 063 767 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre. Betrieb ohne bezahlte Agenten und deshalb die niedrigsten Verwaltungskosten aller deutschen Gesellschaften. Wer rechnen kann, wird sich davon überzeugen, dass der Verein unter allen Gesellschaften die günstigsten Bedingungen bietet. [118]

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch
Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.
 Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studierende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen
von

D. Djakonow und W. Lermantoff.

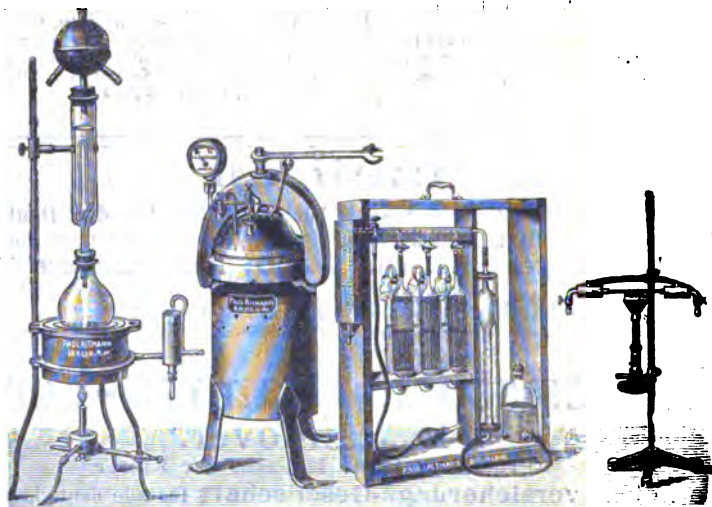
1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.
 Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[83]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
 Dampfüberhitzer
 Dampfkessel
 Destillierblasen
 Duplexpumpen
 Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmaschinen
 Extraktions-Apparate
 Filterpressen
 Gas-Kompress u.-Ver-
 flüssigungspumpen
 Hydraulische Pressen
 Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
 Arbeiten
 Kompressoren
 Luftpumpen
 Membranpumpen
 Pumpen aller Art
 Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
 Vakuum - Trocken-
 schränke u.-Trocken-
 apparate
 Vorwärmer
 Wasserreinigung
 Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

Liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäss nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie
 durchaus sachgemäss u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]



R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwick-
 lung unserer Kenntniss der Ptomaine
 und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

Eisenfässer alte, kauft Gerber, Berlin.
 , Andreasstr. 70. [157]

Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.

Technische Auskunft
 Dresden-A. 19. [113]

**Braunstein bis 95 %
 Flußspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
 nung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
 mahlwerke,
 Arnstadt i. Th. [134]**

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEKXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEDMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin

78. Jahrgang (5. Folge. 11. Jahrgang) 1907. I

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Lendrich (K.), Brennersätze zur Erzielung von mehrteiligen Flammen 81.
Pessler (E.), Aluminiumtrichter 81.
d'Arsonval u. Bordas, Dest. u. Trocknen im Vakuum 81.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jäneske (E.), Darstellungsform der Leg. gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Unters. über osmotische Salzablagerungen 82.
Geibel (W.), Verwendbarkeit grau platinierter Elektroden für die Alkalichloridelektrolyse 83.
Haber (F.) und Liese (K.), Messung der Dichtigkeit vagabundierender Ströme im Erdreich 83.
Peret (A.) u. Laporte, Relativer Wert der Lichtnormalen Carcel, Hefner und Vernon Harcourt 84.
Féry (C.) und Millochau (G.), Wärmestrahlung der Sonne 84.
Helberm (L.) u. Valentiner (S.), Tempe-

raturmessungen bis 1600° mit dem Stickstoffthermometer und mit dem Spektralphotometer 84.

Anorganische Chemie.

Fischer (Franz) u. Marx (H.), Thermische Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, NO und H₂O₂ 85.
Rimini (E.) u. Malagnini (G.), Seleniate 86.
Alvarez (E. P.), Persalze 86.
Jones (H. C.) u. Rouiller (Ch. A.), Relative Wanderungsgeschwindigkeiten u. Leitföh. von AgNO₃ in W., CH₃OH, A., Aceton und deren binären Mischungen 87.
Ruer (R.), Legierungen von Pd mit Cu 87.

Organische Chemie.

Wallerant (F.), Schraubenförmige Entwicklung bei kristallisierten Körpern 88.
— Fl. Krystalle v. Cholesterylpropionat 88.
Tschitschibabin (A. E.), Äthylpropenyläther 89.
Henry (L.), Einw. von HCl auf Isobuten-oxyd 89.

Dimroth (O.), Diazoaminomethan (Dimethyl-triazen) 89.

Ciamioian (G.) u. Silber (P.), Chemische Lichtwirkungen 91.

Bischoff (C. A.), Wachsmuth (W.), Bihmann (J.), Smolnikow (K.) u. Gussew (A.), Umsetzungen der α -Bromfettsäurephenyl- und -kresylester mit Natriumphenolat und -kresolaten 92.

Bischoff (C. A.), Blumenthal (A.) und Kowerski (K.), Umsetzungen der α -Bromfettsäurecarvacryl- und -thymylester mit Natriumcarvacrolat und -thymolat 93.

Bischoff (C. A.), Gussew (M.), Willums (A.) u. Wielowieyski (J.), Umsetzungen der α -Bromfettsäurenaphthyl- und -guajacyl-ester mit Natriumnaphtolaten und -guajacولات 93.

Bischoff (C. A.), Schmäbling und Ambardonow, α -Bromfettsäurenitrophenyl-ester 94.

Courtot (A.), Einw. der α, α -Dimethyl- β, γ -dibromsäuren auf die Alkalcarbonate 96.

Fischer (Emil) u. Carl (H.), Zerlegung der α -Bromisocaproensäure und der α -Bromhydroximsäure in die optisch-aktiven Komponenten 97.

Blaise (E. E.) u. Courtot (A.), γ -Aldehydsäuren 98.

Windsau (A.), Zers. von Traubenzucker durch Zinkhydroxydammoniak bei Ggw. von Acetaldehyd 100.

Bottazzi (F.) und d'Errieo (G.), Physikochem. Unters. über Glykogen 101.

Bülow (C.) und Busse (F.), b(b)b'-Diazo-kombinationen des p-Phenylendiamins mit heterocyclischen Komponenten 102.

Herrmann (F.), Spaltende Wrkg. v. HCl 103.

Reverdin (F.) u. Cuisinier (L.), Nitrirung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoylaminophenols u. des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylaminophenols 104.

Francis (F.), Benzoylnitrat, ein Nitrirungsmittel 104.

Butler (Th. H.), Umsetzung des Benzoylnitrats mit Aminen 105.

Dimroth (O.) u. Eble (M.), Kohlenoxydspaltung des α -Brom- α -phenylacetessigesters 106.

Möhlau (R.) u. Adam (R.), Einfluß der C-Doppelbindung auf die Farbe von Azomethinverbb. 106.

Rochussen (F.), Terpene und ätherische Öle 109.

Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), Konstitut. der β -Fencholensäurerreihe 109.

Schultz (G.) und Erber (J.), Derivate der Aminoalizarine 110.

Goris (A.) u. Ronceray (P.), Orsellflechten 111.

Plancher (G.) und Ravenna (C.), Einw. des Grignardschen Reaktivs auf Indolenine 111.

Dimroth (O.) und Taub (L.), Aufspaltung des 1-Phenyl-4-Isonitroso-5-triazolons zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure 112.

Dimroth (O.), Frisoni (E.) u. Marshall (J.), Kondensation von Diazobenzolimid mit Ketonen 114.

Fosse (R.), Baillon u. Robyn, Reaktionen von Hydrolen 116.

Fichter (F.) und Boehringer (R.), Chindolin 117.

Reichard (C.), Cocainum purum cristallissimum 120.

Fischer (E.) u. Raske (K.), Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine 120.

Fischer (O.) und Arntz (K.), Einw. von Hydroxylamin auf Isorosindon und Thlorosindon; Bildung von Naphthosafranin aus Isorosindon 120.

Hugonnet (L.), Albumin aus Fischrogen; Vergleich mit dem Vitellin des Hühner-eies 122.

Kossel (A.) und Pringle (H.), Protamine und Histone 123.

Krasnoselsky (T.), Histopecton 124.

Osborne (T.) u. Harris (I. F.), Löslichkeit des Globulins in Salzlösungen 124.

Steudel (H.), Nucleinsäure aus Thymus und aus Heringmilch 124.

Physiologische Chemie.

Greshoff (M.), Verbreitung von HCN im Pflanzenreich 125.

Labesse, Pfeilgifte 125.

Aggassotti (A.), Zusammenhang zwischen der wahren und potentiellen Reaktion des Blutes bei normalem Druck und in verd. Luft 125.

König (J.), Ernährung des Menschen 126.

London (E. S.) u. Polowsowa (W. W.), Eiweiß- und Kohlehydratverdauung im Magendarmkanal 126.

London (E. S.), Resorptionslund und Resorptionsversuche 127.

Hébert (A.), Giftigkeit von seltenen Erden; ihre Wrkg. auf Fermente 127.

Lehmann (C.), Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper 127.

Völts (W.), Amidsubstanzen im Stoffwechsel 127.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Saito (K.), Mikrobiologische Studien über die Sojabereitung 127.

von Adelloff (A.), Bereitung von Trockenkulturen 128.

Pringsheim (H.), Bildung von Fuselöl bei Acetondauerhefgärung 128.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Perrier (G.), Formol in Nahrungsmitteln 129.

Hesse (August), Herst. haltbarer Butter mittels H_2O_2 129.

Gautier (A.), Anwendung der Regel: Summe von Alkohol + Säure auf die Weine von Persien 129.

Stillwell (A. G.), Spanischer Pfeffer 130.

Pharmazeutische Chemie.

Brissemoret (A.) u. Combes (R.), Pharmakolog. Unters. von Asaronpflanzen 130.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 2.

9. Januar.

Apparate.

K. Lendrich, Brenneraufsätze für Bunsen- und Teclubrenner zur Erzielung von drei-, vier- und fünfteiligen Flammen. In manchen Fällen ist statt der langgestreckten Bunsenflamme eine mehr gedrückte nötig, um Flächenwirkungen der Flamme zu erhalten. Vf. konstruierte für diesen Zweck verschiedene Brenneraufsätze, welche aus einem Rohr mit oben aufgenieteten flachen oder gewölbten drei-, vier- oder fünfteiligen Sternen bestehen (zu beziehen von EMIL DITTMAR u. VIERTE, Hamburg 15), welche sich besonders bei Veraschungen von Fett und Fleisch als sehr brauchbar erwiesen haben. Der Heizwert derartig geteilter Flammen steht der gewöhnlichen Bunsenflamme nicht nach, während derselbe durch die sog. Pilzbrenneraufsätze herabgedrückt wird. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 593—98. 15/11. 1906. Hamburg. Staatl. hyg. Institut.)

DITTRICH.

Ernst Pesler, Aluminiumtrichter. Die aus einem Stück gestanzen und mit einer Luftrinne versehenen Trichter besitzen vor solchen aus Glas, Blech, Emaille oder Pappe die Vorzüge, daß sie unzerbrechlich und widerstandsfähig sind, nicht rosten, splintern und reißen. Sie können selbst für HNO_3 und H_2SO_4 benutzt werden, jedoch nicht für HCl , verd. Carbonsäure, Essigsäure, KOH und NaOH . Zu beziehen vom Vf., Uelsen i. H. (Apoth.-Ztg. 21. 990. 17/11. 1906. Uelsen i. H.)

HAHN.

d'Arsonval und Bordas, Über die Destillation und das Trocknen im Vakuum mit Hilfe von tiefen Temperaturen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142 1058; C. 1906. II. 156.) Vf. haben einen App. konstruiert, welcher es ermöglicht, das ursprüngliche Vakuum während der ganzen Dauer der Dest. konstant zu erhalten, indem sie die sich entwickelnden Dämpfe in dem Maße, wie sie sich bilden, mit Hilfe von fl. Luft oder Aceton und fester CO_2 kondensieren. Andererseits werden durch einen mit Holzkohle beschickten Zylinder die letzten Gasspuren beseitigt und so die Vorbedingungen für ein absolutes Vakuum erfüllt. Mit Hilfe einer als Manometer dienenden CROOKESschen Röhre wird endlich jede ev. vorhandene Undichtigkeit des App. erkannt. — Der App. besteht in der Hauptsache aus 2 Teilen, aus einem Kondensationskolben *D* und einem mit Holzkohle beschickten Zylinder *E*. Der Kolben *D* steht durch einen eingeschliffenen Stopfen nach Art einer Waschflasche mit einer horizontalen Röhre in Verb., die links zu einem Destillationskolben oder einer Glocke, rechts zunächst zu dem Zylinder *E* führt. Ein T-Ansatz der horizontalen Röhre führt in vertikaler Richtung bis zu $\frac{3}{4}$ in das Innere des Kondensationskolbens *D* hinein. Der Zylinder *E*, welcher mit der horizontalen Röhre ebenfalls durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verbunden ist, steht nach rechts durch dieselbe mit einer CROOKESschen Röhre in Verbindung. Zwischen *D* u. *E* befindet sich in der horizontalen Röhre ein Dreiwegehahn. Der Destillationskolben, bzw. die mit den zu trocknenden Stoffen beschickte Glocke wird durch einen Gummischlauch mit dem vorderen Ende der horizontalen Röhre verbunden.

Man taucht den Kolben *D* in fl. Luft oder das Aceton- CO_2 -Gemisch, evakuiert den ganzen App. durch eine Wasserstrahlpumpe mit Hilfe des Dreiwegehahns, hebt, sobald die Destillation begonnen hat, und das Maximum des Vakuums erreicht ist, die Verb. mit der Luftpumpe auf, taucht den Zylinder *E* gleichfalls in die Kühlt. und überzeugt sich, indem man die CROOKESsche Röhre mit einem Induktionsapp. in Verb. bringt, von der allmählichen Zunahme des Vakuums, welches bei Anwendung von fl. Luft den Grad der HITTORF'schen Leere erreicht. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, in dem sich auch eine Abbildung des App. befindet. — Eine Best. des Extraktgehaltes von Wein läßt sich auf diese Weise in 3 Stunden ausführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 567—70. [22/10.* 1906.])

DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Jänecke, *Über eine neue Darstellungsform der wässerigen Lösung zweier und dreier gleichioniger Salze, resiproker Salspaare und der Van't Hoff'schen Untersuchungen über osmotische Salsablagerungen.* Als Formel der wss. Lag. zweier gleichioniger Salze benutzt man in der Regel: $1000 \text{ H}_2\text{O}; x \text{ M}_1\text{S}; y \text{ M}_2\text{S}$ und trägt die Werte x und y als Ordinaten in einem rechtwinkligen Achsensystem auf. Vf. schreibt die Formel der Lag.: $100 \text{ MH}_2\text{O}; x \text{ M}_1\text{S}, (100 - x) \text{ M}_2\text{S}$ und stellt alle möglichen Mischungen von M_1S und M_2S bei einer bestimmten Temperatur durch eine gerade Strecke $AB=100$ dar (Fig. 5), die er im Punkte *H* im Verhältnis $x:(100 - x)$ teilt. In *H* trägt er unter Zugrundelegung einer beliebigen Längeneinheit noch die Zahl *M* senkrecht

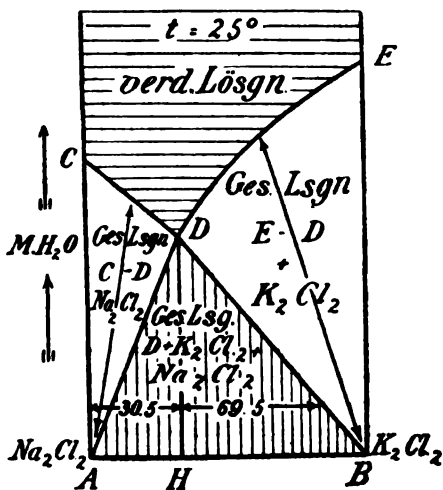


Fig. 5.

bis *D* ab und kann dann durch Punkte des rechteckigen Flächenraumes über *AB* sämtliche Mischungen obiger Formel darstellen mit Ausnahme der Lag., bei der $M = \infty$ ist. Für diesen Fall, also zur Darst. des reinen W., benutzt man als Ordinate nicht M , sondern $N = 100 M : (100 + M)$, das für unendliches $M = 100$ wird. Punkt *D* in der Figur stellt in Übereinstimmung mit der Phasenregel die einzige Lag. dar, welche bei der gewählten Temperatur gleichseitig an Na_2Cl_2 und K_2Cl_2 , hier für M_1S u. M_2S gesetzt, gesättigt ist. *CD* ist die Linie der Na_2Cl_2 -Sättigung, *ED* die der K_2Cl_2 -Sättigung.

Statt des Wassergehaltes kann man auch die Temperatur als Ordinate auftragen u. sich unter Angabe des Wassergehaltes ein anschauliches Bild der Sättigungsverhältnisse zweier Salze mit gleichem Ion machen. In entsprechender Form kann man auch die Lagg. dreier gleichioniger Salze durch die Formel $100 \text{ MH}_2\text{O}; x \text{ M}_1\text{S}; y \text{ M}_2\text{S}; (100 - x - y) \text{ M}_3\text{S}$ und graphisch durch ein dreieitiges Prisma darstellen, dessen Grundfläche jede Mischung der Salze für sich enthält, in dessen senkrechten Kanten man aber die Zahl *M* bzw. den Wert *N* oder die Temperatur wie oben einträgt. Die Sättigungsformel für die Lag. zweier resi-

proker Salzpaare $M_1S_1 + M_2S_2 = M_1S_2 + M_2S_1$ schreibt man $100 MH_2O; x M_1; (100 - x)M_2; y S_1; (100 - y)S_2$ und benutzt zur graphischen Darst. ein Quadrat, wie dieses auch bei den Schmelzverhältnissen resiproker Salze geschieht. In dem Punkte des Quadrates, welcher der gewünschten Mischung der Salze entspricht, trägt man wieder M , bzw. N oder die Temperatur senkrecht auf.

Schließlich bespricht Vf. noch an der Hand von Tabellen und graphischen Darst., wie man auch die VAN'T HOFF'schen Unterss. über ozeanische Salzablagerungen in dieses Schema hineinziehen kann, wenn man von einer Formel $100 MH_2O; a Mg; b K_2; (100 - a - b)SO_4; c Na_2; d Ca; e Cl_2$ ausgeht, bei der die Zahlen $a b c d e$ durch eine Gleichung $a + b + c + d = (100 - a - b) + e$ miteinander verbunden sind, da die Summe der positiven und negativen Ionen dieselbe sein muß. Dieser letzten Beziehung wegen ist die Zahl e in die Tabellen nicht aufgenommen. Na und Ca werden räumlich nicht dargestellt, doch kann man ihre Sättigungszahlen den betreffenden Punkten in der räumlichen Darst. beifügen. Die Darst. der Krystallisationsbahnen ist mit einer Ausnahme dieselbe wie bei VAN'T HOFF. Die vom Vf. angegebene Darstellungsform eignet sich besonders gut dazu, die Ausscheidung der Kalksalze aus dem Meerwasser zum Ausdruck zu bringen. Für weitere Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Z. f. anorg. Ch. 51. 132—57. 18/10. [3/8.] 1906. Hannover. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Wilhelm Geibel, *Über die Verwendbarkeit grau platinierter Elektroden für die Alkalichloridelektrolyse*. Nach FÖRSTER und MÜLLER (Z. f. Elektrochemie 8. 518; C. 1902. I. 379; II. 679) ist bei der elektrolytischen Darst. von *Chlorat* u. *Hypochlorit* die Verwendung platinierter Elektroden zu empfehlen, weil an ihnen die Ba-Spannung niedriger und die Ausbeute größer ist. Der Fabrikbetrieb kann jedoch aus dieser Vorschrift keinen Nutzen ziehen, weil das Platinschwarz nicht haltbar ist, sondern allmählich abblättert. Das durch Erhitzen des Platinschwarz entstehende Pt-Grau soll nach FÖRSTER diesen günstigen Einfluß nicht besitzen. Es ist jedoch dem Vf. gelungen, durch sehr vorsichtiges Erhitzen von Platinschwarz ein Platingrau mit sehr großer Oberfläche zu gewinnen, welches einerseits große mechanische Widerstandsfähigkeit u. andererseits dieselbe Wirkung auf die Chloridelektrolyse besitzt wie die schwarzplatinieren Elektroden. Die Versuche, die das zeigen, wurden nach der von FÖRSTER benutzten Methode ausgeführt, die Differenzen der Ausbeute und Spannung zwischen den schwarz- und den grauplatinieren Elektroden sind nur geringfügig. (Z. f. Elektrochemie 12. 817—19. 9/11. [10/10.] 1906. Hanau. Lab. v. HERAEUS.) SACKUR.

F. Haber u. K. Liese, *Über die Messung der Dichtigkeit vagabundierender Ströme im Erdreich*. HABER u. GOLDSCHMIDT hatten in ihrer Unters. über den Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich (Z. f. Elektrochemie 12. 49; C. 1906. I. 641) eine Methode erwähnt, mittels eines eigens konstruierten Coulometers die Dichtigkeit von kleinen Strömen im Erdreich zu messen. Die vorliegende Abhandlung bezweckt die Ausarbeitung dieses Verf. und seiner Anwendbarkeit. Das Coulometer besteht aus 2 leitend verbundenen Metallplatten aus Cu oder Ag, die einzeln gewogen werden können, u. die auf den voneinander abgekehrten Seiten mit einer leitenden Paste aus Kupfersulfat, bzw. Silberacetat u. W. bestrichen sind. Wird dieser App. in das Erdreich gesteckt, so kann ein ev. das Erdreich passierender Strom von der Erde zur Paste, von dieser zu den Metallplatten und durch die andere Paste zurück zum Erdreich gehen. Es wurde festgestellt, daß die Polarisierbarkeit der Platten unter den Pasten äußerst geringfügig ist, u. daß zufällige Potentialverschiedenheiten, die von Ungleichheiten des Materials herrühren, nur sehr kleine Fehler bedingen. Doch verlieren die Angaben bei Strömen, die

nicht größer als 0,01 Milliampère sind, ihre Brauchbarkeit. Bei einiger Übung gelingt es, bei Messungen im Erdreich zufällige Versuchsfehler zu vermeiden. Schaltet man zwischen die beiden Platten als leitende Verbindung ein empfindliches Ampèremeter, so kann man den App. auch als Erdampèremeter benutzen.

Zur praktischen Erprobung wurden mit dem Erdcoulometer und mit Tastelektroden (cf. HABER u. GOLDSCHMIDT) Messungen auf dem Gebiete der technischen Hochschule u. in den Straßen von Karlsruhe ausgeführt. In den letzteren wurden erhebliche vagabundierende Ströme gefunden u. an gewissen Stellen Gefährdungen der Rohrleitungen vorausgesagt, die tatsächlich durch Aufgraben der Rohre bestätigt wurden. (Z. f. Elektrochemie 12. 829—52. 16/11. [4/10.] 1906. Chem. Techn. Inst. der Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

A. Perot und Laporte, *Über den relativen Wert der Lichtnormalen Carcel, Hefner und Vernon Harcourt*. Es wurden folgende Werte als Mittel zahlreicher Versuche gefunden:

	CARCEL	V. HARCOURT	HEFNER
CARCEL	1	1,004	0,0930
V. HARCOURT . .	0,996	1	0,0931
HEFNER	10,75	10,74	1

(C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 743—44. [12/11.* 1906].)

SACKUR.

C. Féry und G. Millochau, *Beitrag zum Studium der Wärmestrahlung der Sonne*. Die Vff. haben auf dem Montblanc bei feststehendem Teleskop die Sonnenstrahlung auf ein Thermolement auffallen lassen. Da das Galvanometer momentan ansprach, so erhielten sie direkt die Abnahme der Strahlungsintensität bei der Verrückung des Sonnenmittelpunktes. Die Temperatur des Sonnenmittelpunktes wurde bei einem Vers. zu 5490° absol. bestimmt, die des Sonnenrandes zu 4680°; in einer Entfernung von 1,375 des Sonnenradius herrscht noch eine Temperatur von 2500°. Außerhalb der Sonnenscheibe findet also noch eine beträchtliche Wärmestrahlung statt. Wahrscheinlich ist also die Sonne von einer Wärme absorbierenden Atmosphäre umgeben. Bei einer Beobachtung unter sehr günstigen atmosphärischen Bedingungen wurde als höchste Sonnentemperatur 5900° gefunden, unter der Voraussetzung, daß die Sonne ein schwarzer Körper ist.

Daß ein Körper schwarz ist, kann man daran erkennen, daß sein Emissionsvermögen nicht vom Einfallswinkel abhängt. Auf diese Weise wurde Ni_2O_3 als schwarzer Körper, MgO und Pt dagegen nicht als solche erkannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 731—34. [12/11.* 1906].) SACKUR.

L. Holborn und S. Valentiner, *Temperaturmessungen bis 1600° mit dem Stickstoffthermometer und mit dem Spektralphotometer*. Die früher von HOLBORN u. DAY (Ann. der Physik [3] 68. 817. [1899] u. [4] 2. 505. [1900]) bis 1130° durchgeführten Vers., das LE CHATELIERsche Thermolement aus Pt-PtRh an das Stickstoffthermometer anzuschließen, wurden bis 1600° fortgesetzt und dabei eine Genauigkeit von $\pm 2-3^\circ$ bei 1000°, $\pm 10^\circ$ bei 1600° erreicht. Zur Festlegung der erweiterten Temperaturskala wurde auch der F. des *Palladiums* (1575° mit dem Gasthermometer) neu bestimmt, indem in bekannter Weise das Durchschmelzen (im Pt -Ofen) eines in die Lötstelle des Thermolementes eingefügten kurzen Pd -Drahtes beobachtet wurde. Das Thermolement läßt sich in Röhren aus Quarzglas vor Veränderungen schützen.

Ferner wurde das Gesetz der schwarzen Strahlung im sichtbaren Gebiet neu geprüft. Die Best. einer einzigen Temperatur mit einem geeichten Thermolement

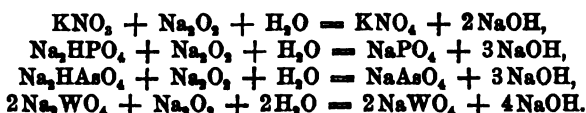
oder mit einem F. genügt für die optische Temperaturmessung der schwarzen Strahlung. Alle übrigen Temperaturen lassen sich dann aus dem Strahlungsgesetz berechnen, dessen Konstante c gleich 14200 zu setzen ist. Berechnet man mittels dieser Zahl die von NERNST und VON WARTENBERG (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1906. 48 und 146) nach der optischen Methode bestimmten FF. des Platins (1745°) und des Pd (1541°) neu, so erhält man für Pt 1775°, für Pd 1563°. Vff. fanden in verschiedenen Verss. nach dieser Methode für Pt 1788°, 1792° und 1786°, für Pd 1582° und 1583°. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 811—17. 15/11. [8/11.] 1906. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Hans Marx, *Über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickstoffoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Erster Teil.* Die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2557; C. 1906. II. 846) haben vor kurzem gezeigt, daß das Auftreten von Ozon und Stickoxyd unter den Prodd. der Lufterhitzung von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der die ausströmende Luft auf den glühenden Nernststift trifft. Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 7 m in der Sekunde lag ein Übergangspunkt; bei geringeren Geschwindigkeiten bildete sich vorwiegend Stickoxyd, bei höheren Ozon. Die Vff. haben ihre Verss. mit getrockneter u. sorgfältig gereinigter Luft wiederholt. Sie fanden den Übergangspunkt bei trockner Luft bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 5,2 m in der Sekunde; oberhalb 5,5 m in der Sekunde entstand vorwiegend Ozon. — Das Ergebnis ihrer früheren Beobachtungen an feuchter Luft bestätigen die Vff. durch neue Verss. — Dem Ozon ist auch oberhalb des Übergangspunktes noch Stickoxyd beigemengt; die B. des letzteren tritt aber mit zunehmender Windgeschwindigkeit zurück; bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 30 m in der Sekunde sind dem Ozon keine nachweisbaren Mengen Stickoxyd beigemischt. — Bei der Verwendung von feuchter Luft entsteht Wasserstoffsuperoxyd neben u. an Stelle von Ozon. — Ozon und Wasserstoffsuperoxyd wurden unter verschiedenen Versuchsbedingungen quantitativ bestimmt, um eine Aufklärung über ihre gegenseitigen Beziehungen zu erhalten. Es wurde Luft durch ein Mundstück gegen einen n. belasteten Nernststift gepreßt; die Gase passierten dann ein langes, mit W. gekühltes Rohr und schließlich ein Zehnkugelhrohr, das zur Absorption des Ozon mit KJ-Lsg. beschickt war. (Näheres s. Original.) — Indem die Luft durch verschiedene Trockenmittel und durch W. von verschiedener Temperatur geleitet wurde, wurde ihr ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt erteilt. — Mit höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft tritt B. von Wasserstoffsuperoxyd ein. Dies schlug sich quantitativ zusammen mit dem Wasserdampf in dem Kühlrohr nieder u. konnte so getrennt von dem Ozon bestimmt werden. — Bei zunehmendem Wasserdampfgehalt bewirken die ersten Spuren Wasserdampf, vermutlich katalytisch, einen steilen Abfall der Ozonkonzentration, die bei weiterer Erhöhung des Gehaltes an Wasserdampf nur noch in geringem Grade abnimmt. — An Stelle des verschwindenden Ozons tritt Wasserstoffsuperoxyd, derart, daß die Summe des aktiven Sauerstoffes annähernd konstant bleibt. — Mittels des oben kurz beschriebenen Apparates wurde der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit von Luft, die durch P_2O_5 getrocknet war, auf die Ozonausbeute ermittelt. Es ergab sich eine maximale Ozonkonzentration bei ca. 57 m Windgeschwindigkeit in der Sekunde und eine maximale Energieausbeute bei ca. 63 m in der Sekunde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3631—47. 10/11. [9/10.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Enrico Rimini u. Giovanni Malagnini, *Über einige Seleniate*. (Vorläufige Mitteilung.) Ein *Hydrasinseleniat* wird erhalten, wenn man in 1 Mol. Selenäure, D. 1,4, verd. mit 2 Vol. A., 1 Mol. Hydrazinhydrat (50%/ig.), verd. mit 4 Mol. A., bei etwa 0° gießt, sogleich filtriert u. wiederholt mit A. u. Ä. wäscht. Das so erhaltene, auch im trocknen Zustande wenig beständige Salz, beim Erhitzen verbrennend, in größeren Mengen explodierend, sl. in W., entspricht wohl in seiner Zus. der Formel $N_2H_4 \cdot H_2SeO_4$. Seine wss. stark sauren Lsgg. färben sich allmählich rot unter Abscheidung von Se. Wie das saure, aber nicht das neutrale Hydrazinsulfat nach CURTIUS u. SCHRADER (J. f. pr. Chem. [2] 50. 322; C. 94. II. 834) Doppelsulfate, z. B. mit $CuSO_4$, bildet (über deren Konstitution vgl. RIMINI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 390; C. 1906. I. 1546), so liefert auch die Lsg. des Hydrazinseleniats mit einer Lsg. von Kupferseleniat einen ähnlichen, ziemlich beständigen Ndd., wohl der Formel $[(N_2H_4)_2SeO_4 \cdot CuSeO_4]_n + H_2O$. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 561–63. 4/11. 1906. Chem. Zentrallab. der Zölle.) ROTH-Osthen.

E. Piñeros Alvarez, *Beitrag zum Studium der Persalze*. Löst man 100 g KNO_3 in einem Gemisch von 200 g W. und 1500 g A., kühlt dann die Lsg. in einer Kältemischung und trägt allmählich 160 g Natriumdioxyd ein, so erhält man durch Zusatz von weiteren 1500 g A. eine amorphe Fällung von *Kaliumpernitrat*, von welcher schnell abfiltriert wird. Beim Eindunsten des Filtrates wird der größere Teil des Salzes krystallisiert gewonnen. In gleicher Weise wurden *Natriumperphosphat* (50 g Na_2HPO_4 , 3000 g A., 3000 g W., 70 g Na_2O_2), *Natriumperarseniat* (50 g Na_2HASO_4 , 2000 g A., 2000 g W., 100 g Na_2O_2), *Natriumperwolframat* (50 g Na_2WO_4 , 1000 g A., 1000 g W., 90 g Na_2O_2) u. *Perphosphorwolframsaures Natrium* (20 g Phosphorwolframsäure, 750 g A., 750 g W., 80 g Na_2O_2) dargestellt. Die Rkk. werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Diese Salze sind Derivate des Wasserstoffsuperoxyds, denn dieses oder Sauerstoff entsteht bei ihrer Zers. durch W. oder SS. Die amorphen Fällungen sind nicht einheitlich zusammengesetzt, reagieren stark alkal. und verhalten sich Metallsalzsigg. gegenüber wie das Natriumsuperoxydhydrat. Dagegen sind die gut ausgewaschenen krystallisierten Salze neutral und geben charakteristische Ndd. mit Salzsigg. Bleiacetat liefert weiße Persalze, in HNO_3 unter Aufbrausen l.; $AgNO_3$: wenig beständige weiße Salze, welche unter O-Entw. zers. werden; $HgNO_2$: leicht zersetzliche weiße Ndd.; $HgCl_2$: intensiv rote Ndd., in HCl unter Aufbrausen l.; $CuSO_4$: blaue Persalze; $ZnSO_4$ und $CdSO_4$: weiße Fällungen; $Bi(NO_3)_3$ (fast neutral): weiße krystallinische Ndd.; $AuCl_3$ schwache Gas-Entw.; Manganoalze: beständige rosa Ndd., l. in HCl unter Aufbrausen; Nickelsalze: grünliche Ndd.; $FeSO_4$: grüne oder blaugrüne Ndd.; $FeCl_3$: Fällung von $Fe(OH)_3$; $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ geben mit allen Alkalipersalzen weiße, krystallinische Ndd. Die Perphosphate und Perarseniate werden durch Magnesiasgemisch u. Molybdänsäure gefällt. Perwolframate und Perphosphorwolframate geben beim Kochen mit HCl Sauerstoff ab unter Abscheidung von WO_3 . — Für praktische Verwendung können die Pernitrate als energische Verbrennungsmittel empfohlen werden; vielleicht können die Perphosphate in der Medizin Dienste leisten. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 401–5. 15/11. 1906; Chem. News 94. 269–71. 7/12. 1906. Madrid. Vortrag auf d. VI. Kongreß f. angew. Chemie. Rom 1906.) FRANZ.

Harry O. Jones u. Charles A. Rouiller, *Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten des Silbernitrats in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und in den binären Mischungen dieser Lösungsmittel; die Leitfähigkeit solcher Lösungen.* (Forta. von JONES u. BASSETT, Amer. Chem. J. 32. 409; C. 1905. I. 71.) Die Vff. geben zunächst eine eingehende historische Übersicht über die Methoden zur Best. der Überföhrungszahl und deren bisherige Ergebnisse. Der experimentelle Teil sucht eine Aufklärung über das von JONES und seinen Mitarbeitern gefundene Minimum der Leitfähigkeit in Lösungsmittelgemischen zu geben (cf. Amer. Chem. J. 36. 325; C. 1906. II. 1547 u. frühere Arbeiten). Die Verss. wurden bei 0 und 25° ausgeführt. In den Mischungen von W. mit Aceton nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit steigendem Acetongehalt ab, durchläuft ein Minimum, dann ein Maximum und nimmt in reinem Aceton sehr kleine Werte an. Bei 25° ist Minimum und Maximum viel weniger ausgeprägt als bei 0°. In Methyl-Äthylalkoholgemischen nimmt sie kontinuierlich mit dem Gehalt an letzterem ab. In Methylalkohol-Acetongemischen durchläuft sie bei etwa 50% Aceton ein Maximum, das allerdings in konzentrierteren Legg. weniger oder gar nicht zu beobachten ist.

Zur Best. der Überföhrungszahlen diente der von JONES und BASSETT beschriebene App. Im Wasser-Methylalkoholgemisch durchläuft die Überföhrungszahl des Anions mit steigender Alkoholkonzentration bei 0° zwei Minima, bei 25° nur ein schwach ausgeprägtes; in Wasser-Äthylalkoholgemischen bei beiden Temperaturen nur 1 Minimum. Sie ist in reinem A. beträchtlich größer als in W. Ein ähnliches Bild zeigen die Ergebnisse in Wasser-Aceton und Methylalkohol-Aceton. Die Überföhrungszahlen in den reinen Lösungsmitteln werden durch folgende Tabelle gegeben:

Lösungsmittel	Überföhrungszahl des Anions	
	bei 0°	25°
Wasser	0,555	0,540
Methylalkohol	0,561	0,572
Äthylalkohol	0,621	0,616
Aceton	>0,620	>0,620

Diese Veränderungen durch das Lösungsmittel können 3 Ursachen haben. 1. Die Geschwindigkeit des einen Ions kann durch das Lösungsmittel mehr beeinflusst werden als die des anderen; 2. das Gleichgewicht zwischen Komplexionen und Einzelionen wird durch das Lösungsmittel beeinflusst; 3. die Ionen bilden Verb. mit dem Lösungsmittel. Die letztere Annahme ist die wahrscheinlichste, und zwar scheint nach den Ergebnissen früherer Unterss. von JONES und seinen Mitarbeitern die Hydratbildung durch die Natur des *Kations* bedingt zu sein. Zusatz von A. oder Aceton muß die Hydratbildung verringern und vermindert dementsprechend die Überföhrungszahl des Anions, und zwar bei 0° mehr als bei 25°. Temperatursteigerung vermehrt stets die Beweglichkeit des langsamer wandernden Ions mehr als die des anderen. (Amer. Chem. J. 36. 427—87. Nov. [Mai] 1906. Phys.-chem. Lab. JOHN HOPKINS-UNIV.) SACKUR.

Rudolf Ruer, *Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer.* Vf. schmolz in einem Probierröhr aus Porzellan von 1 cm Durchmesser im Kohlerohrfen in N₂-Atmosphäre chemisch reines Palladium (qualitativ ließen sich nur Spuren Fe nachweisen) und elektrolytisch gereinigtes Cu zur Ausarbeitung eines Schmelzdiagrammes zusammen (Gesamtmenge jeder Schmelze 20 g). Zur Eichung des Thermoelementes wurden die FF. des Sb, Au, Ni und Pd benutzt. Als F. des Pd wurde der von NERNST und VON WARTENBERG (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1906. 48) auf optischem Wege gefundene Wert 1541° als maßgebend angesehen.

Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem von HOLBORN und HENNING (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 316) auf thermoelektrischem Wege gefundenen zeige, daß die von HOLBORN und DAY (Ann. der Physik [4] 2. 519. [1900]) nur bis 1130° kontrollierte Interpolationsformel noch bis zum F. des Pd gültig ist. Der F. des *Nickels* kann aber dann nicht bei 1484° (cf. HOLBORN und WIEN, Ann. der Physik [3] 56. 361. [1895]) liegen, sondern nur bei 1451°.

Aus den Schmelzvers. (im Original in einer Tabelle und einem Diagramm zusammengestellt) ergibt sich, daß Pd mit Cu eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bildet. Die Schlitze (Photographien im Original) zeigen beim Ätzen mit konz. HNO₃ stets nur ein Strukturelement (längliche Polygone wie bei Cu), obwohl Pd dimorph ist. Beim Ätzen mit verd. Königswasser ließen Schlitze von 30–70%, Pd auch noch dünne, nadelförmige, meist radialstrahlig angeordnete Krystalle erkennen, deren Natur jedoch zweifelhaft blieb. Eine Verb. beider Elemente mit geringer Bildungsgeschwindigkeit (vgl. TAMMANN, Z. f. anorg. Ch. 48. 53; C. 1906. I. 128) liegt jedenfalls nicht vor, wie besondere Vers. ergaben. Von ca. 20%, Pd ab haben die Legierungen eine weiße Farbe. Die Legierungen (Härte 3–4 der MOHSSchen Skala) sind nur wenig härter als ihre Komponenten. (Z. f. anorg. Ch. 51. 223–30. 13/11. [August.] 1906. Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) GEOSCHUFF.

Organische Chemie.

Fred. Wallerant, *Schraubenförmige Einwicklung bei kristallisierten Körpern.*

Nach MICHEL LEVY wird bei gewissen Chalcedonaphärolithen der ständige Wechsel der optischen Orientierung in der Faserrichtung durch schraubenförmige Einwicklung um die stumpfe, der Faserachse parallele Bisectrix der optischen Achsen bewirkt. Vf. konnte derartige schraubenförmige Einwicklungen bei vielen Körpern herstellen u. beobachten. Er erhielt sie beim Schmelzen isodimorpher Stoffe (s. B. Natriumbromat u. -nitrat) in geeigneten Mischungsverhältnissen; besonders aber, wenn er einen Körper mit einem anderen schmolz, der für sich allein aus dem Schmelzfluß nur schwer kristallisiert. So kristallisiert *Malonamid* mit *Santonensäure* aus dem Schmelzfluß in zwei Sphärolithmodifikationen, einer unbeständigen, schwach doppeltbrechenden, mit linksseitiger schraubenförmiger Einwicklung um die mittlere Achse und einer beständigen, stark doppeltbrechenden, mit kleinem Achsenwinkel und linksseitiger schraubenförmiger Einwicklung um die stumpfe Bisectrix. Zusatz von bis 50%, *Santonensäure* ändert die optischen Eigenschaften beider Modifikationen nicht, bei stärkerem Säuregehalt wird die Schraube enger. Es scheint demnach, als trete die S. nicht in das Krystallgebäude ein, sondern sei bloß den Elementen des kristallisierten Körpers zwischengelagert. Im allgemeinen findet die Einwicklung bei jedem Körper in einem gewissen Sinne statt, nur die *Glykolsäure* bildet Sphärolithe, deren Fasern symmetrisch zu einer Ebene ausstrahlen, während die Einwicklung beiderseits im entgegengesetzten Sinne erfolgt, so daß die Symmetrie gewahrt bleibt. Im allgemeinen erfolgt die Einwicklung überall um eine optische Elastizitätsachse, bei der festen stabilen einachsigen Modifikation des *p-Azoryanisols* aber zeigte sich auf Zusatz von *Santonensäure* rechtsseitige Einwicklung um eine Gerade, die mit der optischen Achse einen Winkel von 45° bildete. Beim Chalcedon scheint schließlich die Einwicklung auf interponiertem W. zu beruhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 555–57. [15/10.* 1906.]) HAZARD.

Fred. Wallerant, *Flüssige Krystalle von Cholesterylpropionat.* Schraubenförmige Einwicklung (s. vorsteh. Ref.) wurde vom Vf. auch beim Cholesterylpropionat beobachtet. Dieser Körper besitzt zwei feste Modifikationen, eine schwach doppelt-

brechende, unbeständige und eine stark doppeltbrechende, zweiachsige. Diese letztere bildet ziemlich häufig Sphärolithe, deren Fasern die schraubenförmige Entwicklung zeigen. Letztere besteht fort, wenn man den Krystall durch vorsichtiges Erwärmen verflüssigt. Die fl. Krystalle sind einachsig positiv, ihre optische Achse ist parallel der mittleren des festen Krystalls. Die Beobachtung REINITZERS, daß diese fl. Krystalle farbiges Licht austreten, bezieht sich bloß auf die Schnitte senkrecht zur optischen Achse. Werden nämlich im mkr. Präparat aus der Schmelze durch vorsichtiges Abkühlen sternförmige fl. Krystalle dargestellt, so sieht man nichts von dem Licht, weil die Fasern parallel der optischen Achse gerichtet sind. Rüttelt man alsdann am Objektträger, so werden die Krystalle zerstört, die Fl. erscheint homogen und streut auf ihrer ganzen Oberfläche das farbige Licht aus, weil sich die Krystallelemente, wie es bei organischen Körpern stets geschieht, so anordnen, daß ihre optische Achse senkrecht auf dem Objektträger steht. Mechanische Einflüsse zerstören also die krystalline Natur der Krystallelemente nicht, machen die Fl. nicht amorph, man muß infolgedessen annehmen, daß die krystallinen Elemente, d. h. die komplexen Partikel, mit starken individuellen Eigenschaften ausgestattet sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 605—7. [22/10.* 1906.]) HAZARD.

A. E. Tschitschibabin, *Über Äthylpropenyläther*. Bei der Dest. der β, β -Dithioxyisobuttersäure (Acetol der Formylpropionsäure) entsteht neben Propionacetol als Hauptprod., wie schon (J. f. pr. Chem. [2] 73. 326; C. 1906. I. 1870) geseigt, in geringen Mengen Äthylpropenyläther, $C_5H_8O \cdot CH : CHCH_3$. Glatter wird dieser Ä. bei vorsichtigem Kochen der β -Äthoxymethacrylsäure im Kolben mit kleinem Dephlegmator und gut gekühltem Kühler nach dem Schema:



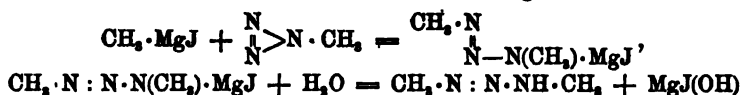
mit 70—80%, der theoretischen Ausbente erhalten, wobei im Kolben nur wenig dickes, hochsd. Harz verbleibt. Der Äthylpropenyläther, C_5H_8O , ist eine leichtbewegliche, sehr flüchtige, wasserhelle Fl., D₄ 0,7951, D₂₀ 0,7754, Kp. 69°, wl. in W., ziemlich hygroskopisch; entfärbt schnell $KMnO_4$. Liefert mit Br ein Additionsprod., Öl, u. wird durch verd. Mineralsäuren in A. u. Propylaldehyd gespalten. — β -Äthoxycacrylsäure zerfällt beim Kochen ebenfalls in CO_2 und Äthylvinyläther, so daß diese Rk. — Zerfall der β -alkoxylierten SS. der Acrylsäurereihe — eine allgemeine Methode zur Darst. der gemischten Äther von ungesättigten Alkoholen ermöglicht. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 423—24. 10/11. 1906. Landw. Inst. Petrowakowe Rasumowakowe bei Moskau.) ROTH-Cöthen.

Louis Henry, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf Isobutenoxyd*. Antwort auf eine Bemerkung des Herrn Arthur Michael. In der Abhandlung von MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2789; C. 1906. II. 1308) finden sich einige gegen den Vf. gerichtete Bemerkungen von zum Teil persönlichem Inhalte. Vf. erklärt, daß er in zwei von MICHAEL monierten Fällen keine Priorität für sich habe in Anspruch nehmen wollen und auch schon vor MICHAELS Reklamation eine Richtigstellung im Bull. Acad. roy. Belgique veröffentlicht habe.

Bestiglich der beiden Chlorhydrine aus Isobutylenoxyd + HCl und aus Isobutyl + HClO erklärt Vf., daß ihre Identität nicht mit Sicherheit behauptet werden darf, da ihre Einheitlichkeit nicht erwiesen ist; sicher ist nur, daß in beiden das Chlorhydrin, $(CH_3)_2CCl \cdot OH \cdot OH$, enthalten ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3677—79. 10/11. [11/10.] 1906. Löwen.) PRAGER.

Otto Dimroth, *Über das Diasoaminomethan (Dimethyltriazin)*. (V. Mitteilung über Synthesen mit Asiden.) Bei der weiteren Unters. der Rk. zwischen Asiden

(= Äthern der Stickstoffwasserstoffsäure) und Alkylmagnesiumsalzen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 909; 38. 670; C. 1903. I. 973; 1905. I. 730) ist es Vf. gelungen, den Prototyp aller Diazoaminoverbb., das *Diazoaminomethan* (*Dimethyltriazin*), $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, zu gewinnen. — Die Darst. dieser an der Grenze der Existenzfähigkeit stehenden Substanz war natürlich mit zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, sumal auch die physikalischen Eigenschaften der Verb., vor allem der niedrige Kp. u. die große Löslichkeit, die Isolierung sehr behinderten. — Das Diazoaminomethan entsteht im Sinne der Gleichungen:



aus *Methylmagnesiumjodid* u. *Methylazid* (DIMROTH, W. WISLICIENUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1573; C. 1905. I. 1557), doch ist es nicht nötig, letzteres vorher zu kondensieren: Zu 100 cem einer verd., mit Methylorange gefärbten, schwach alkal. Lsg. von Stickstoffnatrium, die sich in einem Kölbchen befindet, welches 2 Tropfrichter und ein mit kleinem Kühler versehenes Ableitungsrohr trägt, läßt man unter Erwärmen abwechselnd Dimethylsulfat und NaOH in dem Maße Zutropfen, daß die Rk. stets eben alkal. bleibt. Das entweichende Methylazid wird durch erwärmte Trockenröhren mit Natronkalk u. CaCl_2 geführt und dann in eine zuvor filtrierte $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ -Lsg. eingeleitet, die sich behufs besserer Absorption in einem hohen und engen Rohr befindet und stark gekühlt wird. Das Filtrieren der Alkylmagnesiumlag., das mit Hilfe von Asbest unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit gelingt, ist aus dem Grunde erforderlich, weil in ihr enthaltene Verunreinigungen den Zerfall des entstehenden Dimethyltriazins katalytisch sehr stark begünstigen. — Die erhaltene Mg-Doppelverb. wird durch eine mit Ä. überaschichtete, konz., ammoniakal. Salmiaklg. zerlegt und die erhaltene wss. Lsg. so oft mit Ä. ausgeschüttelt, bis letzterer beim Zusammenbringen mit SS. kein Gas mehr entwickelt. — Die Isolierung des Diazoamethans aus dem Ä. gelingt mittels ammoniakal. Cuprochloridlg., doch muß diese Operation hier mehrfach wiederholt werden, da das Cu-Salz der aliphatischen Diazoaminoverb. durch überschüssiges NH_3 partiell wieder zerlegt wird. — Das Dimethyltriazinkupfer findet sich in der Ä.-Schicht, die rasch mit Na_2SO_4 getrocknet und dann vorsichtig abdest. wird. Die hierbei zurückbleibenden gelben Krystalle löst man aus w. Ä. um (Ausbeute höchstens 22% der Theorie) und zerlegt sie dann mit *Diazoaminobenzol*, das in diesem Fall als die stärkere „S.“ das Diazoaminomethan aus der Metallverb. verdrängt. Die Anwendung wirklicher SS. verbot sich durch deren zersetzende Wirkung, die Benutzung alkal. Na_2S -Lsg. wegen der Mischbarkeit des Dimethyltriazins mit W. und dessen leichter Löslichkeit in Ä. — Erwärmt man ein Gemisch genau äquimolarer Mengen ganz trocknen Diazoaminobenzols und Diazoaminomethans fein gepulvert unter 200 mm Druck langsam auf 100° , so sammelt sich in der stark gekühlten Vorlage das Dimethyltriazin als ziemlich schwer bewegliche Fl. an, die im CO_2 -Ä.-Gemisch krystallinisch erstarrt, aber schon bei -12° wieder schmilzt. Unter vermindertem Druck geht die Base unzers. über, unter Atmosphärendruck sd. sie bei 92° , wobei jedoch ein schwacher Geruch nach Monomethyl- oder Dimethylamin wahrzunehmen ist; beim Erhitzen mit freier Flamme explodiert sie unter scharfem Knall. Die Dämpfe besitzen einen eigenartigen (alkaloidähnlichen) Geruch und sind giftig; beim Einatmen derselben treten Kopfschmerzen und ein lange anhaltendes Gefühl von Übelkeit auf. Die verd. wss. Lsg. schmeckt süß, die unverd. Substanz wirkt ätzend. — Das Dimethyltriazin ist mit allen Solvensien, auch mit W., in jedem Verhältnis mischbar; die wss. Lsg. reagiert alkal. Gleich den aromatischen und den fettaromatischen Aminoazoverbb. ist das Diazoaminomethan mithin eine Base,

doch unterscheidet es sich von diesen darin, daß es mit SS. keine Salze bildet, sondern selbst schon von den schwächsten derselben, z. B. kohlensäurehaltigem W., unter N-Entw. zers. wird. Bei dieser Rk. entweichen $\frac{1}{2}$ des Stickstoffs der Base in elementarer Form, während das dritte N-Atom in Form von *Methylamin* zurückbleibt. Mit H_2SO_4 entsteht hierbei *Methylschwefelsäure*, mit HCl nach der Gleichung $\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{Cl} + \text{N}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$, HCl *Methylchlorid*. — Fein verteiltes *Platin* (am besten wirkt das sich aus der kolloidalen Lsg. langsam abscheidende Metall) entwickelt aus der wss. Lsg. lebhaft Stickstoff, während *Methylphenyltriazin* unter denselben Bedingungen nur allmählich und *Diasoaminobenzol* gar nicht angegriffen wird. — Cu-Salz, $\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{N}(\text{Cu})\cdot\text{CH}_3$. Gelbe Prismen aus Ä.; F. 185—186°; sl. in Chlf., wl. in k. Ä., unl. in W.; wird von k. verd. Mineralsäuren sofort, von Essigsäure langsamer unter Abscheidung von *Kupferoxydul* zers.; hierdurch unterscheidet es sich charakteristisch von den gegen SS. viel beständigeren Cu-Derivaten der fettaromatischen Triazene. — Das Ag-Salz krystallisiert aus Chlf. + Lg. in haarfeinen Nadeln, die oberhalb 150° sich unter Schwärzung zers. und am Licht allmählich grau werden; sl. in Chlf., sl. in Bzl., wl. in Ä., unl. in Lg. — Mit Phenylisocyanat vereinigt sich das Dimethyltriazin in Ä. zum *N-Methyl-N'-phenyl-N-methanasoharnstoff*, $\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; Nadeln oder Täfelchen aus Pae.; F. 62°; ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3905—12. 24/11. [8/11.] 1906. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. IX. Mitteilung. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 375; C. 1905. II. 1725.) *Aldehyde* sind bei Ggw. von Blausäure ziemlich lichtbeständig, so blieb das *Cyanhydrin* des *Acetaldehyds* auch bei Ggw. von Ameisensäure u. Essigsäure im Licht unverändert. Dagegen liefert eine Mischung von *Aceton* und verd. HCN im Licht geringere Mengen von α -*Oxisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, und ihres *Amide*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CONH}_2$, sowie größerer Mengen *Acetonylharnstoff* von URECH (Formel siehe nebenstehend) und der entsprechenden α -*Aminoisobuttersäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, neben *Ammoniumoxalat* u. amorphen, harzartigen Verbb. Im Dunkeln dagegen bildet sich unter gleichen Bedingungen nur *Acetoncyanhydrin*; die Ggw. geringer Mengen Mineralsäuren verhindert die Einw. des Lichts auf Aceton und Blausäure. Die oben erwähnten Rk.-Prodd. sind zum Teil wie die *Oxyisobuttersäure* und ihr Amid bekannte Hydrolysierungsprodd. des *Acetoncyanhydrins*; die B. des *Acetonylharnstoffs* u. seines Hydrolysierungsprod., der *Aminoisobuttersäure*, bzw. des *Ammoniumoxalats* ist auf eine oxydierende Wrk. des Lichts etwa nach dem Schema:

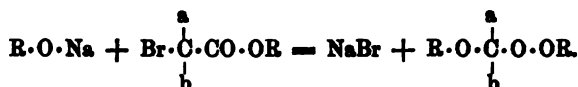


zurückzuführen. Jedenfalls ist es physiologisch von Interesse, daß Aceton mit verd. HCN unter Einw. des Lichts in Aminosäuren übergeht.

Experimenteller Teil. Etwa 500 g Aceton wurden in $\frac{7}{12}$ l 3—4%ig. HCN während der Sommer- und Herbstmonate der Sonne ausgesetzt, wobei sich die Fl. braun bis schwarz unter Kohleabscheidung färbte. Nach dem Durchschütteln mit Tierkohle und Einengen im Vakuum wurde eine gelatinöse M., aus 175 g Aceton z. B. 135 g Prod. erhalten. Aus diesem Rk.-Prod. wurde durch Behandlung mit Methylalkohol das darin unl. *Ammoniumoxalat* abgeschieden, aus dem alkoh. Verdampfungrückstand wurde dann nach Aufnehmen mit W. u. Durchrühren mit der 20-fachen Menge Essigester durch Umkrystallisieren aus W. *Acetonylharnstoff*, F. 174°, und α -*Oxyisobuttersäureamid* (in den Mutterlaugen), F. 96°, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zur α -*Oxyisobuttersäure* verseifbar, isoliert. Das Amid gab die bei α -Oxyamiden bisher noch nicht beobachtete Biuretrk. (Rotviolett-färbung mit KOH u. CuSO_4).

Die mit Essigester erschöpfte, wsa., eingedampfte Lsg. hinterläßt eine gelatinöse, zerfließliche M., in der durch Behandlung mit absol. A., Ä. etc. die α -Aminoisobuttersäure und die α -Oxyisobuttersäure nachgewiesen wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 529—34. 4/11. 1906.) ROTH-Cöthen.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LXVI. Umsetzungen der α -Bromfettsäurephenyl- und -kresylester mit Natriumphenolat und -kresolaten*. Es werden die Rkk. der α -Bromfettsäurearylester mit Natriumarylaten qualitativ, quantitativ u. zum Teil auch zeitlich erledigt (vgl. auch die 3 folgenden Referate):



R ist gleich Phenyl, o-, m-, p-Kresyl, Carvacryl, Thymyl, Guajacyl, α - u. β -Naphtyl, o-, m-, p-Nitrophenyl. — Die Bromfettsäurearylester wurden aus den Bromiden durch die freien Phenole, in einzelnen Fällen mit Hilfe der Na-Arylate gewonnen. Die Muttersubstanzen der beschriebenen Verbb. sind das Phenylchloracetat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und der Phenylglykolsäurephenylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

I. Phenylderivate. (Mit W. Wachsmuth.) Durch 3-stdg. Kochen von α -Brompropionylbromid mit Phenol in Bzl.-Lsg. wurde der α -Brompropionsäurephenylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt; farbloses Öl; Kp_{760} . 153°, Kp_{12} . 126°, Kp_{760} . 248—249°; D_{15}^{25} . 1,412; spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in sehr geringer Menge HBr ab. — α -Brombuttersäurephenylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Darst. wie zuvor. Kp_{21} . 157°, Kp_{760} . 263—264°; D_{15}^{25} . 1,373; färbt sich nach der Dest. unter gewöhnlichem Druck hellgelb, raucht aber fast gar nicht. — α -Bromisobuttersäurephenylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Kp_{21} . 157°; Kp_{760} . 248° unter Zers.; D_{15}^{25} . 1,366. — α -Bromisovaleriansäurephenylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Öl; Kp_{21} . 183°; D_{15}^{25} . 1,315; beim Dest. an der Luft tritt Gelbfärbung und Rauchbildung auf. — Die Umsetzung der Bromfettsäurephenylester mit Natriumphenolat erfolgte durch 20-stdg. Kochen in Xylol. — *Phenoxypropionsäurephenylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Nadelchen aus Methylalkohol, F. 52°; Kp_{12} . 190°; Kp. oberhalb 300° unter geringer Zers., D_{15}^{25} . 1,147 (fl.); ll. in organischen Solvensien; seine Dämpfe greifen Kautschuk an. — *α -Phenoxybuttersäurephenylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Prismen aus Methylalkohol, F. 48—49°; Kp_{21} . 202—203°; ll. in organischen Solvensien; D_{15}^{25} . 1,136 (fl.) — *α -Phenoxyisobuttersäurephenylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Nadeln. F. 24—26°; Kp_{12} . 194—195°; ll. in organischen Solvensien — *α -Phenoxyisovaleriansäurephenylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Rhombische Tafeln aus Lg., F. 44°; Kp_{21} . 196—197°; Löslichkeit wie vorher.

Die Umsetzung der Säurebromide mit den Kresolen in Bzl.-Lsg. erforderte ein 3—6-stdg. Kochen. Die Ester sind frisch destilliert farblose, dicke Öle; die Kpp.-Angaben beziehen sich auf Quecksilber ganz im Dampf.

II. o-Kresylderivate. (Mit J. Bihmann.) *α -Brompropionyl-o-kresylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Kp_{12} . 139°. — *α -Brombuttersäure-o-kresylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Br. Kp_{12} . 139,5°. — *α -Bromisobuttersäure-o-kresylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Br. Kp_{12} . 127,5°; D_{15}^{25} . 1,332. — *α -Bromisovaleriansäure-o-kresylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Br. Kp_{12} . 143°; D_{15}^{25} . 1,296. — Die Ester zers. sich bei der Dest. an der Luft unter HBr-Entw. — Die Umsetzung der Ester mit Natrium-o-kresolat erfolgt durch 12-, bzw. 15-stdg. Kochen in Xylol. — *o-Kres- α -oxypropionsäure-o-kresylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Hellgelbes Öl, Kp_{12} . 188°; D_{15}^{25} . 1,103. — *o-Kres- α -oxybuttersäure-o-kresylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Schwach gelbes Öl, Kp_{12} . 189°; D_{15}^{25} . 1,091. — *o-Kres- α -oxyisobuttersäure-o-kresylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Hellgelbes Öl, Kp_{12} . 185°; D_{15}^{25} . 1,092. — *o-Kres- α -oxyisovaleriansäure-o-kresylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Hellgelbes Öl; Kp_{12} . 191°; D_{15}^{25} . 1,073.

III. m-Kresylderivate. (Mit K. Smolnikow.) α -Brompropionsäure-m-kresylester, $C_{11}H_{11}O_2Br$. $K_{P_{15}}$. 137,5°. — α -Brombuttersäure-m-kresylester, $C_{11}H_{11}O_2Br$. Schwach gelbes Öl, $K_{P_{15}}$. 144°. — α -Bromisobuttersäure-m-kresylester, $C_{11}H_{11}O_2Br$. Hellgelbes Öl, $K_{P_{15}}$. 134°. — α -Bromisovaleriansäure-m-kresylester, $C_{12}H_{13}O_2Br$. Hellgelbes Öl, $K_{P_{15}}$. 150°. — m-Kresoxypropionsäure-m-kresylester, $C_{17}H_{19}O_4$, durch 9-stdg. Kochen einer Xylollsg. von α -Brompropionsäure-m-kresylester mit Natrium-m-kresolat dargestellt; schwach gelbes Öl, $K_{P_{15}}$. 199°, unl. in W., ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. — m-Kresoxybuttersäure-m-kresylester, $C_{18}H_{21}O_4$. $K_{P_{15}}$. 202°. — m-Kresoxyisobuttersäure-m-kresylester, $C_{18}H_{21}O_4$. $K_{P_{15}}$. 201°. — m-Kresoxyisovaleriansäure-m-kresylester. $K_{P_{15}}$. 202°.

IV. p-Kresylderivate. (Mit A. Gussew.) α -Brompropionsäure-p-kresylester, $C_{11}H_{11}O_2Br$. $K_{P_{15}}$. 137°. — α -Brombuttersäure-p-kresylester, $C_{11}H_{11}O_2Br$. $K_{P_{15}}$. 148,5°. — α -Bromisobuttersäure-p-kresylester, $C_{11}H_{11}O_2Br$. Pyramiden aus Lg., F. 39°; $K_{P_{15}}$. 135,2°. — α -Bromisovaleriansäure-p-kresylester, $C_{12}H_{13}O_2Br$. $K_{P_{15}}$. 154,5°. — Die Umsetzungen mit Natrium-p-kresolat erfolgen wie oben. — p-Kresoxypropionsäure-p-kresylester, $C_{17}H_{19}O_4$. Wasenförmig gruppierte Nadeln aus Lg., F. 90; $K_{P_{15}}$. 200°. — p-Kresoxybuttersäure-p-kresylester, $C_{18}H_{21}O_4$. $K_{P_{15}}$. 203°. — p-Kresoxyisobuttersäure-p-kresylester, $C_{18}H_{21}O_4$. $K_{P_{15}}$. 197°. — p-Kresoxyisovaleriansäure-p-kresylester, $C_{19}H_{23}O_4$. Sehr dickes Öl, $K_{P_{15}}$. 215°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3830—39. 24/11. [31/10.] 1906. Riga. Synthet. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. LXVII. Umsetzungen der α -Bromfettsäurecarvacryl- und -thymylester mit Natriumcarvacrolat und -thymolat. Carvacrylverb. (Mit A. Blumenthal.) Der aus α -Brompropionylbromid durch Carvacrol, besw. sein Na-Salz in Bzl. erhaltene α -Brompropionsäurecarvacrylester, $C_{11}H_{17}O_2Br$, sd. unter 12 mm Druck bei 157°. — α -Brombuttersäurecarvacrylester, $C_{12}H_{19}O_2Br$, aus dem α -Brombutyrylbromid u. Na-Carvacrolat in Bzl. erhalten. $K_{P_{15}}$. 163°. — α -Bromisobuttersäurecarvacrylester, $C_{12}H_{19}O_2Br$. $K_{P_{15}}$. 155,5°. — α -Bromisovaleriansäurecarvacrylester, $C_{13}H_{21}O_2Br$, analog der Propionsäureverb. dargestellt. Öl, $K_{P_{15}}$. 172,5°. — Die Umsetzung der gebromten Ester mit Na-Carvacrolat in Xylol verlief normal. — α -Carvacroxypropionsäurecarvacrylester, $C_{22}H_{33}O_4$. Prismen, F. 39°; $K_{P_{15}}$. 220°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — α -Carvacroxybuttersäurecarvacrylester, $C_{23}H_{35}O_4$. Öl, $K_{P_{15}}$. 226°. — α -Carvacroxyisobuttersäurecarvacrylester, $C_{24}H_{37}O_4$. Öl, $K_{P_{15}}$. 219°. — α -Carvacroxyisovaleriansäurecarvacrylester, $C_{25}H_{39}O_4$. Öl, $K_{P_{15}}$. 227°.

Thymylderivate. (Mit K. Kowaraki.) Der aus α -Brompropionylbromid u. Thymol in sd. Bzl. dargestellte α -Brompropionsäurethymylester, $C_{12}H_{17}O_2Br$, ist ein Öl vom $K_{P_{15}}$. 155°. — α -Brombuttersäurethymylester, $C_{13}H_{19}O_2Br$. Öl, $K_{P_{15}}$. 162°. — α -Bromisobuttersäurethymylester, $C_{13}H_{19}O_2Br$. Öl, $K_{P_{15}}$. 151°. — α -Bromisovaleriansäurethymylester, $C_{14}H_{21}O_2Br$. Öl, $K_{P_{15}}$. 166°. — Die Umsetzung der gebromten Ester mit Na-Thymolat erfolgte in sd. Xylol. — α -Thymoxypropionsäurethymylester, $C_{23}H_{35}O_4$. Hellgelbe Fl. von honigartiger Konsistenz; $K_{P_{15}}$. 217°. — α -Thymoxybuttersäurethymylester, $C_{24}H_{37}O_4$. Dickes, hellgelbes Öl, $K_{P_{15}}$. 222,5°. — α -Thymoxyisobuttersäurethymylester, $C_{24}H_{37}O_4$. Hellgelbes Öl von Honigkonsistenz, $K_{P_{15}}$. 218°. — α -Thymoxyisovaleriansäurethymylester, $C_{25}H_{39}O_4$. Dickes, hellgelbes Öl, $K_{P_{15}}$. 221,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3840—46. 24/11. [31/10.] 1906. Riga. Synthet. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

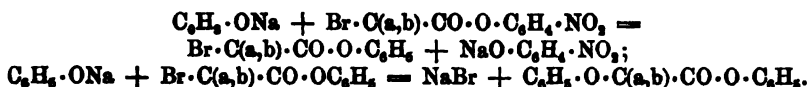
C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. LXVIII. Umsetzungen der α -Bromfettsäurenaphthyl- und -guajacylester mit Natriumnaphtholaten und -guajacولات. α -Naphthyl-derivate. (Mit M. Gussew.) Der aus α -Brompropionylbromid und α -Naphtholat in sd. Bzl. dargestellte α -Brompropionsäure- α -naphthylester, $C_{19}H_{19}O_2Br$, ist ein hellgelbes, dickes Öl, $K_{P_{15}}$. 190°. — α -Brombuttersäure- α -naphthylester,

$C_{14}H_{13}O_2Br$, analog wie vorige Verb. erhalten; hellgelbes, dickes Öl, Kp_{15} . 186°. — α -Bromisobuttersäure- α -naphthylester, $C_{14}H_{13}O_2Br$. Hellgelbes, dickes Öl, Kp_{15} . 186,5°; spaltet bei der Dest. HBr ab. — α -Bromisovaleriansäure- α -naphthylester, $C_{15}H_{13}O_2Br$, aus α -Bromisovaleriansäurebromid u. α -Naphthol in sd. Bzl. dargestellt. Blättchen aus Lg., F. 62°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Aus Brompropionsäurenaphthylester u. Na- α -Naphtholat in sd. Xylol wird der α -Naphthoxypropionsäure- α -naphthylester, $C_{23}H_{19}O_4$, gewonnen. Krystalle aus Eg., F. 94—96°, l. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl., in der Wärme in A., Lg. und Eg. — α -Naphthoxybuttersäure- α -naphthylester, $C_{14}H_{13}O_4$. Darst. wie oben. — Blättchen, F. 96°; Löslichkeit wie bei der eben beschriebenen Verb. — Die α -Naphthylester der α -Bromisobuttersäure und der α -Bromisovaleriansäure gaben keine analoge Rk.

β -Naphthylderivate. (Mit A. Willums.) Der aus α -Brompropionylbromid und Na- β -Naphtholat in Bzl. gewonnene α -Brompropionsäure- β -naphthylester, $C_{15}H_{11}O_2Br$, scheidet sich aus Lg. oder Eg. in Krystallwarzen aus, F. 74°; Kp_{15} . 194°; l. in A., Ä. Aceton, Bzl., Chlf., Essigester, in der Wärme in Lg. u. Eg. — α -Brombuttersäure- β -naphthylester, $C_{14}H_{11}O_2Br$. Darst. wie zuvor. Blättchen aus Lg., F. 54°, Kp_{15} . 202°; Löslichkeit wie zuvor. — α -Bromisobuttersäure- β -naphthylester, $C_{14}H_{11}O_2Br$. Darst. wie oben. Blättchen aus Lg., F. 97—98°; Kp_{15} . 185°. Löslichkeit wie oben. — α -Bromisovaleriansäure- β -naphthylester, $C_{15}H_{11}O_2Br$. Derbe Krystallmassen, F. 51°; Kp_{15} . 205°; Löslichkeit wie oben. — Der aus α -Brompropionsäurenaphthylester und Natrium- β -naphtholat in sd. Xylol erhaltene β -Naphth- α -oxypropionsäure- β -naphthylester, $C_{19}H_{15}O_4$, krystallisiert aus Eg. in Nadeln, F. 95—96°; unl. in Lg., l. in Bzl., Aceton und Chlf., in der Wärme in Ä., A. und Eg. — Bei der B. dieses und der drei folgenden Ester tritt in wechselnden Beträgen Abspaltung von β -Naphthol ein. — β -Naphth- α -oxybuttersäure- β -naphthylester, $C_{14}H_{10}O_4$, in Toluollsg. analog der vorigen Verb. gewonnen. Blättchen aus Eg., F. 80—82°; unl. in Lg., l. in Bzl., Chlf., Aceton, in der Wärme in A., Ä. und Eg. — β -Naphthoxyisobuttersäure- β -naphthylester, $C_{14}H_{10}O_4$. Nadeln aus Eg., F. 100°; Löslichkeit wie oben. — β -Naphthoxyisovaleriansäure- β -naphthylester, $C_{15}H_{10}O_4$. Prismatische Nadeln aus h. Eg., F. 106°; Löslichkeit wie oben.

Guajacylverbb. (Mit J. Wielowieyski.) Der aus α -Brompropionsäurebromid und Guajacol in sd. Bzl. dargestellte α -Brompropionsäureguajacyl-ester, $C_{19}H_{17}O_2Br$, ist ein hellgelbes Öl; Kp_{15} . 153°. — α -Brombuttersäureguajacyl-ester, $C_{11}H_{15}O_2Br$. Kp_{15} . 159°. — α -Bromisobuttersäureguajacyl-ester, $C_{11}H_{15}O_2Br$. Schwer bewegliches Öl, Kp_{15} . 149,5°. — α -Bromisovaleriansäureguajacyl-ester. Monokline Prismen aus Lg., F. 69°; Kp_{15} . 165—165,3°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — α -Guajacyloxypropionsäureguajacyl-ester, $C_{17}H_{15}O_5$, aus dem Brompropionsäureguajacyl-ester und Na-Guajacolat in sd. Xylol erhalten; Krystalle aus verd. A., F. 64°; Kp_{15} . 226°. — α -Guajacyloxybuttersäureguajacyl-ester, $C_{18}H_{17}O_5$. Sehr sähfl. Öl, Kp_{15} . 231°. — α -Guajacylisobuttersäureguajacyl-ester, $C_{18}H_{17}O_5$. Aussehen wie vorige Verb.; Kp_{15} . 221°. — α -Guajacylisovaleriansäureguajacyl-ester, $C_{19}H_{17}O_5$. Eigenschaften wie oben; Kp_{15} . 259—260°; Kp_{15} . 230°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3846—54. 24/11. [31/10.] 1906. Riga. Synthet. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen LXIX. α -Bromfettsäurenitrophenylester. In den folgenden Unterss. sollte der Einfluß, den die Reste R in den Estern $BrC(a,b)COOR$ bei Verkettungen ausüben, an den Nitrophenylderivaten festgestellt werden. — Brompropionsäure- und Bromisobuttersäurephenylester setzen sich mit Na-o-Nitrophenolat in sd. Xylol nur in sehr geringem Grade um. Die umgekehrte Kombination: Natriumphenolat mit α -Brompropionsäure-o-nitrophenylester, gibt unter gleichen Bedingungen keine Rk., mit α -Brompropionsäure- und α -Bromisobuttersäure-p-nitrophenylester Verkettung nach den Gleichungen:



Keine Umsetzung in *sd.* Xylol gaben Na-*o*-Nitrophenolat mit Brompropionsäurethymylester u. -*o*-nitrophenylester; Na-*p*-Nitrophenolat mit allen vier Bromfettsäure-*p*-nitrophenylestern. Dagegen setzte sich Na-*m*-Phenolat mit Brompropionsäure-*m*-nitrophenylester um. — Beim Schütteln von α -Brompropionsäure-*o*-nitrophenylester (s. u.) mit Na-Phenolat in Bzl. wurde bei weitgehender Umsetzung der α -Brompropionsäurephenylester neben Na-Nitrophenolat gebildet. — Aus α -Brompropion-*p*-nitrophenylester und Na-Phenolat in Bzl. entstanden ca. 45% α -Brompropionsäurephenylester.

(Mit Schmähling und Ambardonow.) Um zu den aus den Bromfettsäurederivaten nicht darstellbaren Nitrophenoxypfetsäurenitrophenylestern der *o*- und *p*-Reihe zu gelangen, wurden die Chloride der früher beschriebenen Nitrophenoxypfetsäuren mit den Na-Nitrophenolaten umgesetzt. — Bei $1\frac{1}{2}$ –2-stdg. Kochen von Brompropionylbromid mit Na-*o*-Phenolat (wasserfrei) in Bzl. wurde der α -Brompropionsäure-*o*-nitrophenylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, gewonnen; strahlig angeordnete Nadeln aus w. Lg., F. 48°; Kp₁₂. 188°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; färbt sich beim Erhitzen an der Luft braun und zers. sich bei 220° unter HBr-Entw. — Der aus Brombutyrylbromid auf analoge Weise dargestellte α -Brombuttersäure-*o*-nitrophenylester, $\text{C}_10\text{H}_9\text{O}_4\text{NBr}$, war ein hellgelbes Öl vom Kp₁₀. 187°. — α -Bromisobuttersäure-*o*-nitrophenylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NBr}$, aus Bromisobuttersäurebromid erhalten; Öl, Kp₁₂. 183–184°. — α -Bromisovaleriansäure-*o*-nitrophenylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NBr}$, aus Bromisovaleriansäurebromid gewonnen; Öl, Kp₁₂. 190°. — Das *o*-Nitrophenoxypfetsäurechlorid, das durch 5-stdg. Kochen der S. mit PCl_5 in Bzl.-Lsg. entstand und ein im Vakuum nicht destillierbares Öl war, setzte sich mit Na-*o*-Nitrophenolat in Bzl. auf dem Wasserbade zu dem α -*o*-Nitrophenoxypfetsäure-*o*-nitrophenylester, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, um; weiße, schwach gelblich gefärbte, strahlig angeordnete Nadelbüschel aus Bzl., mkr. Prismen aus Bzl.-Lg. und A.; F. 137°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl., l. in Lg. und A.

Der aus Na-*m*-Nitrophenolat und Brompropionylbromid in Bzl. gewonnene α -Brompropionsäure-*m*-nitrophenylester, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NBr}$, war ein Öl vom Kp₁₀₀. 245°; zers. sich in geringem Maße bei der Dest.; zieht beim Stehen W. an und liefert Nitrophenol u. Brompropionsäure. — Der obige Ester gab mit Na-*m*-Nitrophenolat in *sd.* Xylol den α -*m*-Nitrophenoxypfetsäure-*m*-nitrophenylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2$, der auch beim Kochen von Natriumphenolat mit Brompropionylbromid in Xylollsg. entstand; Krystalle aus Methylalkohol; F. 109–110°; l. in Bzl., Ä., Aceton, Chlf.; wl. in Methylalkohol und A.; unl. in Lg. und W. Die methylalkoh. Mutterlange setzte sich beim Eindampfen in Nitrophenol und *m*-Nitrophenoxypfetsäuremethyl-ester, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$; Kp₁₀₀. 173–175°. — α -Brombuttersäure-*m*-nitrophenylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. An der Luft schwach rauchendes, leicht zers., gelblich-bräunliches Öl, Kp₁₀₀. 247°. — α -Bromisobuttersäure-*m*-nitrophenylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Gelbliche Nadeln aus Lg., F. 90–91°. — α -Bromisovaleriansäure-*m*-nitrophenylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NBr}$. Hellgelbes, leicht zers. Öl, Kp₁₀₀. 245°.

Der aus Brompropionylbromid und Na-*p*-Nitrophenolat in Bzl. dargestellte α -Brompropionsäure-*p*-nitrophenylester, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NBr}$, schied sich aus Lg. bei starker Verdünnung in Nadeln und Täfelchen, bei größerer Konzentration in Tafeln und Prismen aus, F. 42–46°; l. in Methylalkohol, A., Aceton, Bal., Chlf. Eg. u. Lg. — α -Brombuttersäure-*p*-nitrophenylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Prismen aus A., F. 48–49°; Löslichkeit wie vorher. — α -Bromisobuttersäure-*p*-nitrophenylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Tafeln und Prismen aus Lg., F. 79–80°. — α -Bromisovaleriansäure-*p*-nitrophenyl-

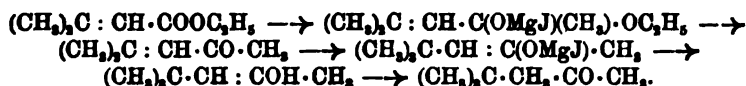
ester, $C_{11}H_{13}O_4NBr$. Täfelchen aus Lg., F. 42–43°. — Das aus *p*-Nitrophenozpropionsäure und PCl_5 in sd. Bzl. dargestellte, ölige Chlorid, $C_9H_9O_4NCl$, gab bei 2-stdg. Kochen seiner Bzl.-Lsg. mit Na-*p*-Nitrophenolat den α -*p*-Nitrophenozpropionsäure-*p*-nitrophenylester, $C_{11}H_{13}O_4N_2$; mkr., rhomboedrische Krystalle aus Bzl. und A., F. 137°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3854–61. 24/11. [31/10.] 1906. Riga. Synthet. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

A. Courtot, *Einwirkung der α,α -Dimethyl- β,γ -dibromsäuren auf die Alkalicarbonat*. II. (Forta. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 657; C. 1906. II. 1116.) Einw. der α,α,β -Trimethyl- β,γ -dibrombuttersäure auf die Alkalicarbonat: Die Konstitution der α,α,β -Trimethyl- β,γ -dibrombuttersäure ergibt sich aus ihrem Übergang in Dimethylisopropenylessigsäure, F. 35°, K_p 117°, bei der Einw. von Zinkstaub. Diese α,α,β -Trimethyl- β,γ -dibrombuttersäure liefert bei der Einw. von 2 Mol $NaHCO_3$ bei 0° Dimethylisopropenylcarbinol, bei der Einw. von 2–3 Mol. Alkalicarbonat oder 3 Mol. Pyridin in äth. Lsg. Diisopropenyl, im ersteren Falle neben etwas Pinakolin, dem Umlagerungsprod. des erwähnten Carbinols. Der letztere KW-stoff entsteht ebenfalls neben etwas Pinakolin durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen des Dimethylisopropenylcarbinols mit der 8-fachen Menge 20% ig. H_2SO_4 . — Dimethylisopropenylcarbinol, $C_6H_{10}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, bewegliche Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, K_p 118°, F. –17°; Phenylurethan, $C_{11}H_{11}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 103–104°. — Diisopropenyl, $C_6H_8 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$, bewegliche Fl. von kräftigem Geruch, K_p 70°, D^{25}_4 0,73074, $n_D^{25} = 1,4421$, $M_D = 29,70$, ber. 28,93, liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ neben etwas Pinakolin Ameisen- und Essigsäure. Dibromid des Diisopropenyls, $C_6H_8Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus dem KW-stoff und Brom in CS_2 -Lsg. bei 0°, gelbe, sehr unangenehm riechende Nadeln aus PAe., F. 49°, $K_{p14} \cdot 105^\circ$, regeneriert bei der Einw. von Mg-Diisopropenyl. Tetrabromid des Diisopropenyls, $C_6H_8Br_4 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$, aus dem KW-stoff u. 4 At. Br in CS_2 -Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, stark lichtbrechende, geruchlose Krystalle aus Bzl., F. 140°.

Synthese des Dimethylisopropenylcarbinols und Diisopropenyls: Um festzustellen, ob der bei der Einw. von $NaHCO_3$ auf Trimethyldibrombuttersäure entstehende tertiäre Alkohol $C_6H_{10}O$ Dimethylallyl- oder Dimethylisopropenylcarbinol sei, stellte Vf. beide Alkohole synthetisch dar. Dimethylallylcarbinol, $C_6H_{10}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus Aceton und Allyljodid in Ggw. von Zn, bewegliche Fl., K_p 120°; Phenylurethan, $C_{11}H_{11}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 49–50°. Dimethylisopropenylcarbinol, $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus Methakrylsäureäthylester und CH_3MgJ in Ggw. von Ä. u. Zers. der Reaktionsm. mit W. ohne Zusatz von S., K_p 118°; Phenylurethan, F. 103–104°. Neben Dimethylisopropenylcarbinol entsteht etwas Diisopropenyl und α,α -Methyläthylaceton, letzteres infolge der Fixierung von 1 Mol. CH_3MgJ durch die Doppelbindung des Methakrylsäureesters. Die Ausbeute an Methyläthylaceton ist nur dann eine gute (30–40%), wenn die Rk. genau bei 0° ausgeführt wird. Das durch Einw. von sd. 20% ig. H_2SO_4 auf das synthetische Dimethylisopropenylcarbinol entstehende Diisopropenyl ist identisch mit dem oben beschriebenen. α,α -Methyläthylaceton, $C_6H_{10}O = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, durch aufeinanderfolgende Einw. von C_2H_5J u. CH_3J auf Natriumacetessigester und Verseifen des Reaktionsprod. mit 20% ig. Kalilauge, Fl. von durchdringendem, campherartigem Geruch, K_p 116°; Semicarbason, $C_7H_{11}ON$, Krystalle aus Ä., F. 95–96°; Oxim, $C_6H_{11}ON$, widerlich riechende Fl., K_p 89°; Phenylhydrason, $C_{11}H_{11}ON_2$, wenig bewegliche, sich allmählich rotbraun färbende Fl., K_{p16} 152°.

Im Anschluß hieran hat Vf. einige Vers. über die direkte Fixierung der Or-

omagnesiumverbb. durch die Doppelbindung der aliphatischen α,β -ungesättigten ter angestellt. Bei der Einw. von C_2H_5MgJ auf Methakrylsäureäthylester und zers. der Reaktionsmasse durch W. wurde kein gesättigtes Keton, sondern lediglich der tertiäre Alkohol, *Diäthylisopropenylcarbinol*, $C_8H_{16}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, bewegliche campherartig riechende Fl., Kp. 152°, erhalten. Ebenso bildete sich bei der Einw. von CH_3MgJ auf Crotonal keine Spur eines gesättigten Ketons, sondern nur *Methylpropenylcarbinol*, $C_5H_{10}O = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot CH_3$, Kp. 122°; *Acetat*, $C_5H_{10}O_2$, angenehm riechende Fl., Kp. 138°; *Phenylurethan*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Krystalle aus PAe., F. 43°, ll. in allen Lösungsmitteln. Bei der Einw. von CH_3MgJ auf Dimethylacrylsäureäthylester erhielt Vf. ein Gemisch von Dimethylpentadien und Dimethylisobutenylcarbinol neben einer sehr geringen Menge von *Pseudobutylacetone*, dessen *Semicarbasone* bei 123—124° schm. Die B. dieses Ketons geht in folgendem Sinne vor sich:



Eine Synthese dieses Pseudobutylacetons gelang nicht. *Dimethylisobutenylcarbinol*, $C_7H_{14}O = (CH_3)_2C : CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$, campherartig riechende Fl., Kp. 138°; *Phenylurethan*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 111°. *Dimethyl-2,4-pentadien-1,3*, $C_7H_{12} = (CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, bewegliche Fl., Kp. 90°; *Dibromid*, $C_7H_{12}Br_2$, aus dem KW-stoff u. 2 At. Br in CS_2 -Lsg. bei 0°, Fl. von stechendem Geruch, Kp.₁₆ 65°. — Entgegen den Beobachtungen, welche KOHLER (Amer. Chem. J. 31. 642; 33. 21; C. 1904. II. 444; 1906. I. 521) bei der Fixierung der Alkylmagnesiumjodide durch die α,β -ungesättigten aromatischen Ester gemacht hat, wird von den α,β -ungesättigten aliphatischen Estern nur das CH_3MgJ fixiert, und zwar scheint die Ggw. einer elektronegativen Gruppe in der α -Stellung zur Doppelbindung notwendig zu sein, da die ungesättigten aliphatischen Aldehyde das CH_3MgJ nicht fixieren.

Einw. der α,α -Dimethyl- β -phenyl- β,γ -dibrombuttersäure auf die Alkalicarbonate: Bei der Einw. der Alkalicarbonate auf die Dimethylphenyldibrombuttersäure dürfte zunächst unter Wanderung der Carboxylgruppe und des am tertiären C-Atom hängenden Bromatoms β,β -Dimethyl- α -phenyl- β,β' -dibrombuttersäure entstehen, welche alsdann unter Verlust von 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. HBr in Phenylisopren übergeht. Ein kleiner Teil der Dibromsäure entsteht sich der Umlagerung und liefert α,α -Dimethyl- β -phenyl- β -oxybutyrolacton, $C_{11}H_{14}O_2 =$

$CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, Krystalle aus PAe. + Ä., F. 115°. *Phenylisopren*, $C_{11}H_{16} = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : CH_2$, bewegliche, riechende Fl., Kp.₂₄ 95°, liefert bei der Einw. von Brom in der Kälte ein fl., nicht unzers. sd. Dibromid, bei der Einw. von 4 At. Brom in CS_2 -Lsg. ein Tribromid vom F. 76°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 969—88. 5/11. 1906. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

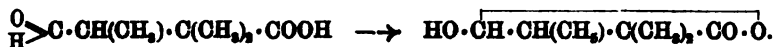
Emil Fischer und Hans Carl, *Zerlegung der α -Bromisocaproensäure und der α -Bromhydroximisäure in die optisch-aktiven Komponenten*. Die Zerlegung gelingt in beiden Fällen mit Hilfe des Brucinsalzes. Die beiden aktiven Formen der α -Bromisocaproensäure zeigen im reinen oder annähernd reinen Zustande das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -49,43^\circ$, bzw. $+49,99^\circ$. Aus d- α -Bromisocaproensäure entsteht mit NH_3 l-Leucin, aus l- α -Bromisocaproensäure d-Leucin. Für die praktische Darst. der aktiven Bromisocaproensäuren empfiehlt sich die Gewinnung aus den aktiven Leucinen (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2929; C. 1906. II. 1397), wenn auch die so erhaltenen Präparate weniger rein sind. — Zur Isolierung der aktiven α -Bromhydroximisäure wandten die Vff., nachdem sie

die racemische α -Bromhydrozimtsäure durch Dest. bei möglichst niedrigem Druck krystallisiert erhalten konnten, den Kunstgriff an, das Gemisch von aktiver und racemischer Form auszufrieren, wobei letztere allein sich abscheidet (vgl. auch RAMBERG, LIEBIGS Ann. 349. 324; C. 1906. II. 1560). Die 1- α -Bromhydrozimtsäure wird durch NH_3 in das (nicht natürliche) d-Phenylalanin übergeführt, die d-Säure läßt sich besser über das d-Phenylalanin darstellen.

Experimenteller Teil. *Brucinsals der 1- α -Bromisocaproensäure*; man löst 60 g inaktive α -Bromisocaproensäure in 800 ccm Wasser von 35–40° zusammen mit 145 g Brucin durch kräftiges Schütteln, filtriert, dampft unter möglichst geringem Druck in einem nicht über 30° warmen Bade auf $\frac{1}{2}$ ein, läßt 15 Stdn. stehen, löst die ausgeschiedenen Krystalle wieder und krystallisiert so fünfmal um unter stets stärker werdendem Einengen. Feine Nadeln. — *1- α -Bromisocaproensäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$; Krystalle; $\text{Kp}_{0.3-0.4}$ ca. 94° (korr.), ll. in Ä.; zur Überführung in d-Leucin trägt man die S. in die fünffache Menge von 25%igem wäss. NH_3 nach vorheriger beiderseitiger Kühlung durch Kältemischung ein u. läßt stehen. — Aus der Mutterlauge des beschriebenen Brucinsalses scheidet sich das *Brucinsals der d- α -Bromisocaproensäure* in derben Krystallen aus. — *α -Bromhydrozimtsäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$; zur Darst. erhitzt man aus reinem Bzl. umgelöste u. sorgfältig getrocknete Benzylbrommalonsäure $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stde. unter einem Druck von 10–15 mm im Ölbad auf 105° u. dest., sobald die Gasentw. nachläßt, bei einem Druck von 0,2–0,5 mm ab. Fettig anzuühlende Nadeln, F. 48–49°, $\text{Kp}_{0.2}$ 138–141° (Th. i. D.), wl. in W. und Pae., ll. in A., Aceton, Bzl., Essigester, l. in Ä., fällt beim Umkrystallisieren ölig aus; hält sich rein im verschlossenen Gefäß u. zerfließt an der Luft; D_{20}^{20} 1,48; greift, auch in Lsg., die Haut stark an und erzeugt Ekzem. — *1- α -Bromhydrozimtsäure*; die Spaltung der racemischen S. kann durch Brucin oder Chinin bewirkt werden; wegen der Neigung der S., HBr abzuspalten, müssen die Alkaloidsalze mit großer Vorsicht behandelt werden. Das *Brucinsals* bildet glänzende Nadeln, die *freie Säure* ist fl., hat $\text{Kp}_{0.2-0.4}$ 138–143°; $[\alpha]_D^{20} = -8,3^\circ$; l. in Ä. — *d- α -Bromhydrozimtsäure*; $[\alpha]_D^{20} = -7,9^\circ$. — *Chininsals der 1- α -Bromhydrozimtsäure*; man löst äquimolekulare Mengen der S. und Base in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge A. von gewöhnlicher Temperatur; das Salz scheidet sich nach kurzer Zeit aus. Will man sich auf die Gewinnung der d- α -Bromhydrozimtsäure beschränken, so verdient die Darst. über das Chininsalz den Vorzug vor der Darst. über das Brucinsalz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3996–4003. 24/11. [13/11.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

E. E. Blaise u. A. Courtot, *Über die γ -Aldehydsäuren*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 457.) Nachzutragen ist folgendes: Die α,α -Dimethyl- β,γ -dibromsäuren verlieren bei der Dest. unter n. Druck 1 Mol. HBr, wobei sie in das korrespondierende β -Bromlacton übergehen. Beim weiteren Erhitzen, wenn nötig in Ggw. von Chinolin, geht dieses Bromlacton unter Verlust eines weiteren Mol. HBr in ein β,γ -ungesättigtes Lacton über. Eine Ausnahme von dieser Regel macht nur die Dimethylvinyllessigsäure; hier verliert das Bromlacton beim Kochen mit Chinolin je 1 Mol. CO_2 u. HBr unter B. eines Äthylen-KW-stoffes, des Isoprens. Die β,γ -ungesättigten Lactone nehmen unter der Einw. von Alkalien leicht W. auf u. bilden je nach dem Substitutionsgrad des γ -C-Atoms eine γ -Keton- oder Aldehydsäure. — Die α,α -Dimethyl- β,γ -dibromester verlieren unter dem Einfluß von Alkalien zuerst 1 Mol. HBr unter B. eines β,γ -ungesättigten γ -Bromesters, der bei der weiteren Einw. des Alkalis unter Verseifung der Estergruppe, u. Austausch des letzten Bromatoms gegen OH in die betreffende γ -Aldehydsäure übergeht. Auch hier macht der Dimethyldibrombuttersäureester insofern eine Ausnahme, als derselbe bei der Einw. von Alkali oder Alkaliacetat zuerst verseift u. die entstehende Dibromsäure sodann in ein β -Oxylacton verwandelt wird. — Zur Darst.

der γ -Aldehydsäuren ist die Einw. von Hitze oder sd. Chinolin auf die Dibromsäuren dem letzteren Verf. vorzuziehen. In freiem Zustande besitzen die γ -Aldehydsäuren die Form eines γ -Oxylactons:



Einw. von Hitze und Chinolin auf die α, α -Dimethyl- β, γ -dibrombuttersäure: Die *Dimethyldibrombuttersäure* geht bei der Dest. unter n. Druck in *Dimethylbrombutyrolacton*, Krystalle aus PAe., F. 47°, letzteres beim Kochen mit der 3–4-fachen Menge Chinolin in *Isopren*, C_5H_8 , Kp. 36°, über. Die B. des Isoprens vollzieht sich wahrscheinlich in folgendem Sinne:



Isoprendibromid, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$, aus dem KW-stoff und Brom in CS_2 -Lsg. bei 0°, bewegliche Fl., Kp.₁₉, 101°. — *Methyldichlorbutanglykol*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$, aus dem KW-stoff und HOCl , Krystalle aus PAe., F. 81°. — α, α -Dimethyl- β, γ -dibrombuttersäurediäthylester liefert bei der Einw. von Alkalien oder einer alkoh. Kaliumacetatlsg. Dimethylbrombutyrolacton, F. 47°, Kp.₁₇, 115°.

Einw. des α, α -Dimethyl- β -bromvalerolactons auf Chinolin: Bei 3-stünd. Kochen mit der 4-fachen Menge Chinolin bildet das *Dimethylbromvalerolacton* eine geringe Menge des entsprechenden ungesättigten Lactons, welches beim Auflösen in Kalilauge das K-Salz der *Mesitonsäure*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, liefert; *Semicarbason*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 197°.

Einw. von Hitze auf die α, α, β -Trimethyl- β, γ -dibrombuttersäure: Wird die *Trimethyldibrombuttersäure* unter normalem Druck destilliert, so erhält man ein Gemisch von α, α, β -Trimethyl- β -brombutyrolacton, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ =



A. und $\ddot{\text{A}}$, u. *Trimethylbutenolid*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, = $\overline{\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}}$, Kp.₉, 58°, Kp.₁₁, 65°, Kp. 174°, erstarrt in der Kälte, F. gegen -25° . — α, α, β -Trimethyl-

β, γ -dibrombutyrolacton, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, = $\overline{\text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}}$, aus Trimethylbutenolid u. Br in CS_2 -Lsg. bei 0°, weiße Krystalle aus PAe., F. 107–108°, l. in A., $\ddot{\text{A}}$ und Bzl.

Einw. von Hitze u. Alkali auf α, α, β -Trimethyl- β, γ -dibrombuttersäuremethylester: Durch Kochen mit 20%ig. Kalilauge wird der Ester in *Dimethyl- γ -bromisopropenylessigsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ = $\text{CHBr} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, Krystalle aus PAe., F. 59°, ll. in A. und $\ddot{\text{A}}$, durch Dest. unter n. Druck in *Dimethyl- γ -bromisopropenylessigäuremethylester*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$, ziemlich bewegliche Fl., Kp.₁₉, 104°, verwandelt. Wird die Dimethylbromisopropenylessigsäure in etwas K_2CO_3 -Lsg. gel. und die Lsg. mit frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 6 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt, so liefert sie eine geringe Menge der γ -Aldehydsäure. In weit besserer Ausbeute entsteht diese Aldehydsäure, bzw. das α, α, β -Trimethyl- γ -oxybutyrolacton,

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, = $\overline{\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}}$, Krystalle aus $\ddot{\text{A}}$, F. 62–63°, ll. in A., sl. in Bzl., wl. in $\ddot{\text{A}}$, Mol.-Vol. 130,47, ber. für die wahre Aldehydsäure 146,1, wenn man das Trimethylbutenolid mit der äquimolekularen Menge 20%ig. Kalilauge auf 70° erwärmt. Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Mol.-Vol. beweist die Oxylactonnatur der freien Aldehydsäure. — α, α, β -Trimethyl- γ -äthoxybutyrolacton, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, durch 6-stünd. Erhitzen des Oxylactons mit 6 Mol. A. in Ggw. von 10% H_2SO_4 , bewegliche Fl., Kp.₁₁, 107°. — α, α, β -Trimethyl- γ -acetoxybutyrolacton, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus dem Oxylacton und Essigsäureanhydrid, nahezu geruch-

lose Fl., Kp₁₁, 135°. — *Phenylurethan des Oxylactons*, C₁₄H₁₁O₄N, Nadeln aus PAe., F. 133—134°. — *Semicarbasen des Trimethylbernsteinsäurehemialdehyds*, C₈H₁₁O₃N₂ = NH₂·CO·NH·N:CH·CH(CH₃)₂·C(CH₃)₂·COOH, Krystalle aus sd. A., F. 240° unter Zers., swl. in Ä., Bzl. und W., ll. in sd. A. — *Oxim des Trimethylbernsteinsäurehemialdehyds*, C₇H₁₁O₃N, matte Krystalle aus h. W., F. 153° unter Zers., wl. in Ä. — *Phenylhydrason des Trimethylbernsteinsäurehemialdehyds*, C₁₂H₁₁O₃N₂, Krystalle aus verd. A., F. 110°, wl. in Ä. — Bei der Oxydation mittels CrO₃ liefert das α,α,β-Trimethyl-γ-oxybutyrolacton *Trimethylbernsteinsäure*, C₇H₁₁O₃, F. 125°.

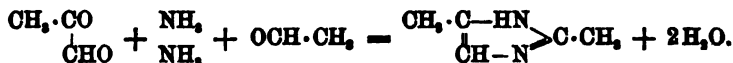
Einw. von Hitze und Chinolin auf α,α-Dimethyl-β-phenyl-β,γ-dibrombuttersäure: Wird diese S. unter 30 mm Druck destilliert, so geht sie in α,α-

Dimethyl-β-phenyl-β-brombutyrolacton, C₁₂H₁₃O₂Br = CH₂·CBr(C₆H₅)·C(CH₃)₂·CO·O, Blättchen aus Ä. + PAe., F. 131°, über, welches seinerseits bei der Dest. unter n. Druck völlig zers., bei 2-stünd. Kochen mit 4 Tln. Chinolin in *Dimethylphenylbutenolid*, C₁₂H₁₃O₂ = CH:C(C₆H₅)·C(CH₃)₂·CO·O, Krystalle aus Ä., F. 70—71°, Kp₁₀, 145°, verwandelt wird. Unterwirft man das ungesättigte Lacton in der oben angegebenen Weise der Einw. von 20%ig. Kalilauge, so erhält man das α,α-Di-

methyl-β-phenyl-γ-oxybutyrolacton, C₁₂H₁₄O₃ = HO·CH·CH(C₆H₅)·C(CH₃)₂·CO·O. Blättchen aus Bzl., F. 131° unter vorheriger (120°) Zers. — *Semicarbasen des Dimethylphenylbernsteinsäurehemialdehyds*, C₁₂H₁₁O₃N₂, Krystalle aus A., F. 220° unter Zers., unl. in Ä. Ca-Salz dieses Semicarbasens, C₁₂H₁₀O₃N₂Ca, harte, matte Krystalle aus A. — *Oxim des Dimethylphenylbernsteinsäurehemialdehyds*, C₁₂H₁₁O₃N, Krystalle aus W., F. gegen 155° unter vorheriger (140°) Zers. Hydroxylaminsalz dieses Oxims, C₁₂H₁₀O₄N₂, Nadeln aus Bzl., F. 130° unter Zers., unl. in Ä., wl. in W. und A. — *Asin des Dimethylphenylbernsteinsäurehemialdehyds*, C₂₀H₂₅O₄N₂ = COOH·C(CH₃)₂·CH(C₆H₅)·CH:N·N:CH·CH(C₆H₅)·C(CH₃)₂·COOH, Krystalle aus A., F. 210°, unl. in Ä., wl. in A. Durch Oxydation mittels CrO₃ geht das Dimethylphenyloxymethylolacton in α,α-Dimethyl-β-phenylbernsteinsäure, COOH·CH(C₆H₅)·C(CH₃)₂·COOH, Krystalle aus Ä., F. 180° unter Zers., ll. in A., sl. in Ä., über. (Bull. Soc. Chem. Paris [3] 35. 989—1004. 5/11. 1906. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Zersetzung von Traubensucker durch Zinkhydroxydammoniak bei Gegenwart von Acetaldehyd*. Nach WINDAUS und KNOOP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; C. 1905. I. 1142) bilden sich beim Behandeln von Traubensucker mit NH₃ unter Zusatz von Zn(OH)₂ oder KOH etwa 25% der Theorie an α-Methylimidazol. — Die Auffassung von WINDAUS u. KNOOP, daß unter diesen Bedingungen der Traubensucker zunächst in Glycerinaldehyd zerfalle, der sich dann in Methylglyoxal umlagere, worauf letzteres mit NH₃ u. gleichzeitig vorhandenem (vielleicht erst aus dem Methylglyoxal entstehendem) Formaldehyd das Imidazolderivat liefere, hat sich jetzt als richtig erweisen lassen: Fügt man zu einer Auflösung von Traubensucker in Zinkhydroxydammoniak *Formaldehyd* hinzu, so wird die Ausbeute an α-Methylimidazol größer, und andererseits erhält man ein Gemisch von letzterer Base mit α,μ-Dimethylimidazol, sobald man an Stelle von Formaldehyd den *Acetaldehyd* anwendet:



Unterbleibt der künstliche Zusatz von Acetaldehyd, so läßt sich keine Dimethylbase im Prod. nachweisen — ein Zeichen, daß bei der Spaltung des Traubensuckers durch OH-Ionen bei Ggw. von NH₃ wohl Methylglyoxal und Formaldehyd, nicht aber Acetaldehyd auftreten. Die Beobachtung von SCHADE (Z. f. physik. Ch. 57. 1;

C. 1906. II. 1774), daß der Traubenzucker durch verd. Alkalien bei gleichzeitiger Durchlüftung quantitativ in Acetaldehyd u. Ameisensäure zerfallen soll, ließe sich demnach nur so verstehen, daß einer der von SCHADE angenommenen „Zwischenkörper“ vielleicht das Methylglyoxal sei (vgl. hierzu die inzwischen erschienene Mitteilung von BUCHNER, MEISENHEIMER und SCHADE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4217).

Das aus 1 kg kryst. Zinksulfat erhaltene Zn(OH)_2 wurde in 2 l 25%ig. wss. NH_3 gel., 1 kg Traubenzucker hinzugefügt u. dann unter Kühlung 100 cem konz. Acetaldehydlösung eingetropft. Die allmählich braun werdende FL schied innerhalb 3 Monaten 310 g eines Zinksalzes aus, das in Essigsäure gel. und mit H_2S zers. wurde. Das mit Pottasche übersättigte Filtrat gab an Ä. ein Gemisch von Basen ab, die in das Oxalat verwandelt und dann mit Methylalkohol behandelt wurden. Die schwerer l. Anteile des Oxalates (94 g) gehörten dem α -Methylimidazol an; die leichter l. Fraktionen wurden mit KOH zerlegt u. dann in das Pikrat verwandelt. Der hierbei in äth. Lsg. gewonnene Nd. (116 g) bestand aus dem Pikrat des α, μ -Dimethylimidazols und gab nach dem Umlösen aus W., Zersetzen mit H_2SO_4 , Ausäthern der Pikrinsäure (die entfernt werden muß, da sie in alkal. Lsg. die Imidazole oxydiert) u. Alkalisieren die freie Base als ein im Vakuum bald erstarrendes Öl. Etwas hygroskopische Krystallm.; F. 92° ; Kp_{760} 268° ; ll. in W., A., wl. in Ä., fast unl. in Lg. — Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Hygroskopische Nadeln aus A. + Ä.; F. 205° . — Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_6$. Orange Prismen; F. 204° unter Zers.; ll. in h. W. — Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$. Prismen aus A. + Ä.; F. 133 – 134° unter Zers. — Pikrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Tiefgelbe Prismen aus 22 Tln. W.; F. 142 – 143° . — Für die Synthese des α, μ -Dimethylimidazols benutzte Vf. die Beobachtung von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 542), daß N-alkylierte Imidazole sich beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in μ -Alkylimidazole umlagern, sowie die eigene Feststellung, daß tertiäre Imidazole im Gegensatz zu den sekundären weder mit Zinkhydroxyd-, noch mit Silberoxydammoniak reagieren u. sich so voneinander trennen lassen. Er leitete deshalb 10 g des von JOWETT und POTTER (J. Chem. Soc. London 83. 464; C. 1903. I. 1143) beschriebenen N, α -Dimethylimidazols langsam durch ein zu starker Rotglut erhitztes Glasrohr, nahm das Destillat in Ammoniak auf und fällte es mit Silberoxydammoniak aus. Aus dem Nd. konnte dann die gesuchte sekundäre Base durch Lösen in HNO_3 , Füllen des Ag mit HCl, Alkalisieren des Filtrats und Ausäthern in einer Menge von 6 g erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3886–91. 24/10. [8/11.] 1906. Freiburg i. B. Medizin. Abteil. des Univ.-Lab.)

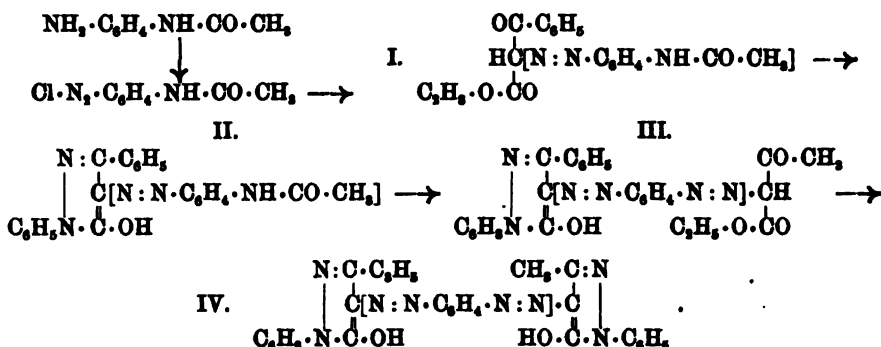
STELZNER.

Fil. Bottazzi und G. d'Errico, *Physiko-chemische Untersuchungen über das Glykogen*. Die Viskosität der Glykogenlsgg. nimmt mit der Zunahme ihrer Konzentration, bis zu einem gewissen Wert des letzteren (15%) langsam zu, von der 15%igen bis zu der 20%igen Lsg. wird die Viskositätszunahme hingegen plötzlich höher. Eine zweite brüsk einsetzende Viskositätszunahme beobachtet man, wenn man von der 35%igen zu der 45%igen aufsteigt. Wahrscheinlich vereinigen sich die Kolloidkörnchen bei gewissen höheren Konzentrationen zu Granulis von größeren Dimensionen, was die höhere Viskosität bedingt. — Was die Kurve des elektrischen Leitvermögens anlangt, so zeigt dieselbe bei den wenig konz. Lsgg. bis zur 25%igen Konzentration einen dem Konzentrationsgrade direkt proportionalen Anstieg, dann biegt sich die Kurve plötzlich nach unten, wenn man von der 25%igen Lsg., deren K-Wert gleich 212×10^{-6} ist, zur 30%igen Lsg. übergeht mit dem K-Wert gleich 31×10^{-6} . — Die Viskosität einer Glykogenlsgg. nimmt mit der Temperatur zu oder ab, die entsprechenden Kurven zeigen nie plötzliche Kniekungen. — Die Kurve der Gefrierpunktserniedrigungen zeigt keine

bemerkenswerten Knickungen; der Gefrierpunkt der *Lsg.* ist um so niedriger, je konzentrierter die *Lsg.* ist. — Berechneten Vff. das Mol.-Gew. aus den Konzentrationen der Glykogenslgg. (von 1% bis zu 45%) u. den Gefrierpunktserniedrigungen, so erhielten sie Werte von 1320—4780 (näheres cf. Original). Die Annahme von GATIN-GRUZEWSKA, daß Glykogen in Wasserlag. keine Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels bedingt (PFLÜGERS Arch. 103. 282; C. 1904. II. 310), ist völlig unbegründet. — Speichel bedingt unter geeigneten Versuchsbedingungen, indem er das Glykogen verdaut, eine sehr erhebliche Verminderung der Viskosität der Glykogenlösungen, die um so erheblicher u. dauernder ist, je konzentrierter die Glykogenslgg. ist. (PFLÜGERS Arch. 115. 359—85. 16/11. 1906. Neapel. Physiol. Inst. der Univ.)

ROMA.

Carl Bülow u. Fritz Busse, *b(b)′-Disazokombinationen des p-Phenylendiamins mit „heterocyclischen Komponenten“*. Der kürzlich beschriebenen Darst. des 3-Methyl-5-phenylisoxazolono-[4-azo-p-phenylendiaminaso-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2459; 1906. II. 676) schließen die Vff. die des 1,3-Diphenyl-5-pyrazolono-[4-azo-p-phenylendiaminaso-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons, gleichfalls von Phenylidamin ausgehend, an. Seine B. verläuft nach folgendem Schema:



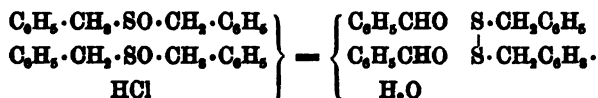
Zu demselben Disazokörper führt auch folgende Reaktionsfolge: Acet-p-phenylendiamin $\rightarrow$ [Acet-p-phenylendiaminaso]acetessigester $\rightarrow$ [Acet-p-phenylendiaminaso]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon $\rightarrow$ [p-Phenylendiaminaso-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon $\rightarrow$ Benzoylessigester-[4-azo-p-phenylendiaminaso-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon $\rightarrow$ 1,3-Dimethyl-5-pyrazolon-[4-azo-p-phenylendiaminaso-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Man gibt die Diasolag. des Acet-p-phenylendiamins zu einer *Lsg.* des Benzoylessigesters in absol. A. und fügt eine konz. wss. *Lsg.* von Natriumacetat hinzu; der ausgeschiedene [Acet-p-phenylendiaminaso]benzoylessigester (I.) krystallisiert aus A. in gelben, bei 95,5° schm. Nadelchen, II. in Aceton, A., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Ä. u. Lg., kaum I. in W.; I. in konz. H_2SO_4 und verd. NaOH mit gelber Farbe; wird aus der alkal. *Lsg.* durch CO_2 unverändert gefällt. — Das aus dem Ester durch konz. NH_3 -*Lsg.* bei 30° dargestellte Amid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4$, bildete hellgelbe Nadeln, F. 252°; II. in A., Bzl., Chlf. und Eg.; wl. in Ä. und Lg.; unl. in W.; I. in konz. H_2SO_4 u. verd. NaOH unter Gelbfärbung; wird aus der alkal. *Lsg.* durch CO_2 gefällt. — Beim Kochen des Esters in Eg.-*Lsg.* mit Phenylhydrazin wurde das [Acet-p-phenylendiaminaso-4]-1,3-diphenyl-5-pyrazolon (II.) erhalten; rote Nadelchen; II. in sd. Aceton, A., Bzl., Chlf., Eg. u. Essigester; fast unl. in Ä., Lg. und W.; I. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber, in NaOH mit gelbroter Farbe; wird aus der alkal. *Lsg.* durch CO_2 gefällt. — Das durch Verseifen der Acetylverb. mit alkoh. NaOH gewonnene [p-Phenylendiaminaso-4]-1,3-diphenyl-5-pyrazolon, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_4$,

krystallisierte aus A. in rotbraunen Nadelchen, F. 208—209°; l. in Chlf. und Eg., unl. in W.; l. in konz. H_2SO_4 und Laugen mit roter, in HCl mit gelber Farbe; gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat (II). — Durch Diasotieren des zuletzt beschriebenen Amins in wss. HCl u. Hinzufügen der Diazolag. zu einer wss.-alkoh. Lag. von Acetessigester und Na-Acetat wurde der *1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-p-phenylendiaminaso-4]-acetessigester* (III.) gewonnen; hellrote Nadelchen aus viel sd. A., schm. bei 195—196° unter Zers., unl. in Lg., Ä. und W., l. in Aceton, A. u. Essigester; ll. in Bzl., Chlf. und Eg.; l. in konz. H_2SO_4 und verd. Ätsalzen mit roter Farbe; wird aus der alkal. Lag. durch CO_2 unverändert gefällt. — Der Ester gab in sd. Eg. mit Phenylhydrazin das *1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-p-phenylendiaminaso-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (IV.), braunrote, grünlich-metallisch schimmernde Blättchen aus sehr viel Bal., schm. unscharf oberhalb 270° unter Zers.; wl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; ll. in Nitrobenzol; wird aus dieser Lag. durch Eg. krystallinisch gefällt; die rote Färbung der Lag. in konz. H_2SO_4 geht durch $K_2Cr_2O_7$ in Grün über; wird aus der roten Lag. in verd. NaOH durch CO_2 unverändert gefällt.

Umkehrung der Reaktionsfolge. Das aus der entsprechenden Amino-Verbindung (BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 187; C. 1900. I. 463) erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azophenylendiamindiazoniumchlorid] setzt sich mit Benzoylessigester in A. in Ggw. von Na-Acetat zu dem *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azophenylendiaminaso-4]-benzoylessigester*, $C_{21}H_{18}O_4N_6$, um; rote Nadelchen, F. 203°; l. in A., Bal., Essigester und Eg., ll. in Chlf. und Nitrobenzol; wird aus letzteren Lagg. durch Eg. gefällt; l. in konz. H_2SO_4 und verd. Ätsalzen mit roter Farbe. — Der Ester gab beim Kochen mit Phenylhydrazin den Disazokörper IV. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3861—68. 24/11. [3/11.] 1906. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

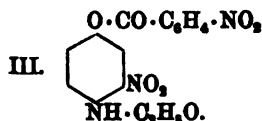
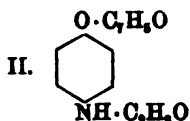
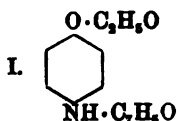
F. Herrmann, *Über spaltende Wirkung des Chlorwasserstoffs*. Die Reaktion $AlCl_3 + 2SR_2 + H_2O = (AlCl)SR_2 + 2HCl + OSR_2$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3823; C. 1905. II. 1235) ist umkehrbar, wenn man die komplexe Auroverb. in einem indifferenten Lösungsmittel bei Ggw. von Sulfoxyd mit trockenem HCl behandelt. Das Sulfoxyd, Dibenzylsulfoxyd oder Diphenylsulfoxyd, verhält sich also dem HCl gegenüber als Superoxyd, es selbst wird dabei reduziert, das Dibenzylsulfoxyd zu Dibenzylsulfid, Diphenylsulfoxyd zu Diphenylsulfid. Ersetzt man aber die Auroverb. durch andere leicht oxydierbare Substanzen, Hydrochinon oder Leukobittermandelölgrün, so zeigt sich keine Spur einer oxydierenden Wrkg. des Gemisches von Sulfoxyd und HCl. Bei *Einw. von HCl auf Dibenzylsulfoxyd* allein (Diphenylsulfoxyd wird von HCl nicht verändert) findet eine intramolekulare Spaltung statt; beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lag. scheidet sich W. aus, und es bilden sich Benzaldehyd, Dibenzyldisulfid und Dibenzylsulfid; eine geringe Menge Benzylchlorid weist auf die Möglichkeit hin, daß die Rk. zum kleinen Teil nach folgender Gleichung erfolgt:



Vf. konnte jedoch ein in Chlf. l. *Additionsprod. von HCl und Dibenzylsulfoxyd* (in Form feiner, weißer, bei Abschluß von Feuchtigkeit sich längere Zeit unverändert haltender Nadeln) fassen, indem er in eine k. gesättigte, mit Eis gekühlte Lag. des Dibenzylsulfoxyds in Bal. (in welchem das Sulfoxyd viel schwerer l. ist als in Chlf.) HCl einleitete. Und die Erklärung für den Spaltungsvorgang ist nun

folgende: Der Eintritt von HCl in die Molekel des Dibenzylsulfids führt zu einer Lockerung der Bindungsverhältnisse u. schließlich durch das Vereinigungsbestreben von HCl und H_2O zu einem Zerfall, an welchem mehrere Atomkomplexe beteiligt sind. Wahrscheinlich findet die Anlagerung von HCl nicht am O-Atom, sondern am S-Atom des Sulfoxydes statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3812—16. 24/11. [31/10.] 1906. Berlin. Techn.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Frédéric Reverdin, *Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoylaminophenols und des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylaminophenols*. (Mit L. Guisnier.) Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2679; C. 1906. II. 1187) hat seine Unters. über Nitrierung von Derivaten des p-Aminophenols fortgesetzt. — Durch Erhitzen von N-Benzoyl-p-aminophenol mit Acetanhydrid auf ca. 120° entsteht das 1-O-Acetyl-4-N-Benzoylaminophenol (I); Blättchen, F. 171° ; in der Wärme ll. in Essigsäure, A. und Bsl., unl. in Lg., W. und Na_2CO_3 . — Aus N-Acetyl-p-aminophenol in Na_2CO_3 -Lsg. wird durch Benzoylchlorid das 1-O-Benzoyl-4-N-acetylaminophenol (II.) erhalten; Nadeln aus A., F. 171° ; ll. in Essigsäure, verd. Essigsäure, A., absol. A. und Bsl., unl. in



Lg. und Na_2CO_3 . — Das O-Acetyl-N-benzoylaminophenol, in konz. H_2SO_4 gelöst, wird durch HNO_3 (D. 1,4) + konz. H_2SO_4 bei ca. -8° und allmählicher Temperatursteigerung auf 40° in das 2,6-Dinitro-4-benzoylaminophenol übergeführt. — Beim Nitrieren des O-Acetyl-N-benzoylaminophenols mit rauchender HNO_3 (D. 1,5) entsteht ein schwer zu reinigendes Dinitroprod., das bei 198° schm. und bei der Verseifung das 3,5-Dinitro-4-aminophenol liefert. In ihm liegt vielleicht das 3,5-Dinitro-1-O-acetyl-4-N-benzoylaminophenol, $C_{15}H_{11}O_7N_3$, vor. Letzteres wird aus dem Acetylbenzoylaminophenol durch HNO_3 + konz. H_2SO_4 in Ggw. von Acetanhydrid bei höchstens 0° u. allmählicher Temperatursteigerung auf $+30^\circ$ gewonnen; Nadeln aus A., F. 215° ; unl. in W., fast unl. in k. A., reichlicher in der Wärme; sl. in h. Essigsäure; wird zu 3,5-Dinitro-4-aminophenol verseift.

Bei der Nitrierung des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylaminophenols mittels des Säuregemisches (Temperatursteigerung auf ca. 17°) wird neben dem in Na_2CO_3 l. 2,6-Dinitro-4-acetylaminophenol (Acetylverb. der Isopikraminsäure) das in Na_2CO_3 unl. 1-O-Nitrobenzoyl-3-nitro-4-N-acetylaminophenol (III.) als Hauptprod. erhalten; gelbe Nadeln, F. 184° ; l. in w. Essigsäure, auch in verd.; swl. in A., unl. in W. Es wird beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade zu m-Nitrobenzoesäure und 3-Nitro-4-aminophenol verseift. — Bei der Nitrierung des o-Benzoyl-N-acetylaminophenols mittels rauchender HNO_3 oder mittels des Säuregemisches in Ggw. von Acetanhydrid wird gleichfalls das zuletzt beschriebene Nitrobenzoylderivat gebildet. Die Anwendung der doppelten Menge HNO_3 oder einer Säure von D. 1,52 führte zu demselben Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3793—97. 24/11. [24/10.]; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 22. 449—57. 15/11. 1906.) SCHMIDT.

François Francis, *Über Benzoylnitrat, ein neues Nitrierungsmittel*. Das aus Benzoylchlorid und überschüssigem $AgNO_3$ unter Kühlung darstellbare Benzoylnitrat (cf. Proceedings Chem. Soc. 21. 302; C. 1906. I. 345) wirkt auf aromatische KW-stoffe, Phenole etc. meist unter B. der entsprechenden Mononitroverb. ein; Aldehyde werden zum Teil oxydiert, zum Teil ebenfalls nitriert. Das Prod. enthält wahrscheinlich 15—20% Benzoesäureanhydrid; D. 1,3. Beim Aufbewahren wern.

es sich allmählich in *Benzoessäureanhydrid* und wahrscheinlich N_2O_5 ; *m*-Nitrobenzoesäure entsteht dabei, entgegen früheren Angaben, nicht; dagegen lagert es sich bei mehrmonatlichem Stehen in Nitrobenzollag. zum größten Teil in diese Verb. um. Bei raschem Erhitzen explodiert es; bei langsamem Erwärmen auf 100° entsteht Benzoessäureanhydrid, NO , und O . — Analog dem Benzoylchlorid verhalten sich gegen $AgNO_3$ *m*-Nitrobenzoylchlorid und Butyrylchlorid; bei den meisten Säurechloriden, z. B. Phthalsäure- und Phenyllessigsäurechlorid, liegt indes die einzuhaltende Reaktionstemperatur für die Existenzmöglichkeit des betreffenden Acylnitrats zu hoch. — *m*-Nitrobenzoylnitrat ist krystallinisch, F. $40-50^\circ$; wird von W. sofort zers.; bei raschem Erhitzen explodiert es, bei langsamem Erhitzen erhält man *m*-Nitrobenzoessäureanhydrid, das auch beim Stehen des Nitrats für sich oder in Nitrobenzollag. entsteht. — Butyrylnitrat ist eine hellgelbe, beim Erhitzen detonierende Fl.

Die Einw. von Benzoylnitrat auf die zu nitrierenden Verbb. erfolgt am vorteilhaftesten teils durch direktes Mischen unter Kühlung, teils — bei zu energischer Umsetzung — unter Verdünnung der Komponenten mit Tetrachlorkohlenstoff. Die nebenbei entstehende Benzoessäure entfernt man durch eine Lag. von kaustischem oder kohlensaurem Alkali. — *Benzol* und *Toluol* geben glatt Mononitroderivate; *m*-Xylol reagiert noch leichter, und bei *Mesitylen* ist Verdünnung mit CCl_4 nötig. Brombenzol, Benzoylchlorid und Benzoylcyanid setzen sich nur schwer um. — *Phenol* liefert ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitroverb.; bei *Anisol* und *Phenetol* entstehen die *o*-Nitroverb. in theoretischer Ausbeute, ebenso aus *Veratrol* 3-Nitroveratrol vom F. $98-99^\circ$. α -Naphthol wird auch bei Verdünnung und tiefer Temperatur zerstört und liefert nur Spuren von Nitroverb., dagegen reagieren die Naphtholäther glatt. α -Naphtholdimethyläther gibt 4-Nitroverb. (F. 120°) neben Spuren des 1,2-Isomeren (F. $85-90^\circ$), β -Naphtholmethyläther 1-Nitro-2-naphtholmethyläther (F. 128°); analog entsteht 1-Nitro-2-naphtholdimethyläther (F. 105°). — Aus *Thiophen* erhält man in fast theoretischer Ausbeute das bis jetzt nur schwierig darstellbare Nitrothiophen.

Benzaldehyd reagiert bei tiefer Temperatur nicht, bei höherer wird er zum geringen Teil oxydiert; Anisaldehyd oxydiert sich heftig zu Anissäure, während nur wenig Nitroverb. entsteht. Salicylaldehyd oxydiert sich unverdünnt ebenfalls; in CCl_4 liefert er etwas 3-Nitrosalicylaldehyd. Auch Salicylaldehyddimethyläther oxydiert sich. — Im Gegensatz zu Benzaldehyd gibt Mandelsäurenitril leicht eine Nitroverb., wahrscheinlich von der Konstitution $C_6H_5 \cdot C(NO_2)(OH)(CN)$; F. $77-78^\circ$; zers. sich mit W. oder Alkalien in Benzoessäure, HNO_3 , und HCN . — Vanillin liefert in CCl_4 quantitativ 3-Nitrovanillin, Piperonal gibt unter Oxydation nur wenig 6-Nitropiperonal (F. $97-98^\circ$). Aus Cumarin erhält man 5-Nitrocumarin (F. 185°), aus β -Naphtholaldehyd in CCl_4 wahrscheinlich eine Dinitroverb. vom F. $194-195^\circ$. — Von Oxydationswrkkg. des Benzoylnitrats ist noch die B. von Diphenyldisulfid aus Thiophenol zu erwähnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3798 bis 3804. 24/11. [22/10.] 1906. Bristol. Univ.-Coll.) BLOCH.

Thomas Howard Butler, Über die Umsetzung des Benzoylnitrats mit den Aminen. Entsprechend der Beobachtung von FRANCIS (Proceedings Chem. Soc. 21. 302; C. 1906. I. 342; vgl. auch vorsteh. Ref.), daß Anilin mit Benzoylnitrat Benzanilid, Methylanilin das entsprechende Nitramin gibt, findet Vf., daß alle primären aromatischen Amine die entsprechenden Benzamidderivate liefern:



während sich bei mehreren sekundären aromatischen Aminen Nitramine isolieren

Richard Möhlau u. B. Adam, *Über den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung*

auf die Farbe von *Asomethinverbindungen*. Durch Häufung von Chromophoren im Molekül einer Verb. wird im allgemeinen Farbvertiefung hervorgerufen. Durch vorliegende Unters. wird diese Regel auch für die *Asomethine* bestätigt. Die Vff. verglichen die *Asomethine* aus den Aminen: p-Aminodimethylanilin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-Aminonaphthol-(4), 1-Aminonaphthol-(2), 5-Aminosalicylsäure und den Aldehyden: Benzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd mit den *Asomethinen* aus den genannten Basen und den Aldehyden: Zimtaldehyd, 3-Nitrosimtaldehyd, p-Dimethylaminosimtaldehyd. Es ergab sich dabei folgendes:

1. Der Einfluß der chromophoren —C:C— -Gruppe ist in allen Fällen erkennbar.
2. Die Nitrogruppe als Substituent der Aldehydkomponente führt eine Farbvertiefung herbei. In p-Stellung ist ihre Wrkg. am stärksten, in o-Stellung ist sie etwas schwächer, in m-Stellung am schwächsten.
3. Bei derselben Stellung in der Aldehydkomponente ist der farbvertiefende Einfluß der auxochromen Dimethylaminogruppe gegenüber der chromophoren Nitrogruppe schwächer.
4. Die Auxochrome —OH und $\text{—N(CH}_3)_2$ als Substituenten der Aminokomponente üben gleichfalls eine farbvertiefende Wrkg. aus, die für die letztere überwiegend ist. In den Hydr oxyilverbb. beeinflußt die OH-Gruppe in o-Stellung die Farbe im allgemeinen am meisten.

Im experimentellen Teile der Abhandlung wird die Darst. der unten aufgeführten *Asomethine* beschrieben. Anormal verläuft die Rk. zwischen den drei Nitrobenzaldehyden und o- und p-Aminophenol; es entstehen keine *Asomethine*, sondern additionelle Verb. Es scheint, daß die Anwesenheit saurer Gruppen den Austritt von W. bei derartigen Kondensationen hindert.

Für die Darst. von o- und m-Nitrosimtaldehyd nach dem Verf. von BAeyer und DREWSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2205) empfehlen die Vff. die Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel und die Verwendung von etwas mehr als 2 Mol. Acetaldehyd; die Ausbeute wird so erheblich gesteigert. — p-Dimethylaminosimtaldehyd gewinnt man nach einem von FEUERSTEIN und BRAS stammenden Verf. in folgender Weise: Man löst 1 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd in wenig konz. H_2SO_4 unter Kühlung auf und tropft bei —3 bis —0° 1 Mol. Paraldehyd hinzu; dann gießt man auf Eis und neutralisiert mit NaOH. Der Aldehyd krystallisiert aus Bel. in gelben Blättchen, F. 133° , l. in organischen Mitteln. Statt Paraldehyd kann mit Vorteil Acetaldehyd verwendet werden.

Bensyliden-p-aminodimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_2$, gelbe Nadeln, F. 99° , in konz. H_2SO_4 farblos l. — *Bensyliden-p-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$, rhombische Tafeln oder Prismen, F. 181° , in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *Bensyliden-o-aminophenol*, F. 89° , in konz. H_2SO_4 hellorange l. — *Bensyliden-1-aminonaphthol-(4)*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.C}_{10}\text{H}_7\text{.OH}$. B. aus salzsaurem 1-Aminonaphthol-(4), Na-Acetat und Benzaldehyd. Gelbe Nadeln, F. 137° , in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *Bensyliden-1-aminonaphthol-(2)*, hellgelbe Nadeln, F. 129° , in konz. H_2SO_4 gelb l. — *Bensyliden-5-aminosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N}^+\text{.C}_6\text{H}_4\text{(OH)(CO}_2\text{H)}^-$, hellgelbe Nadeln, F. 258° , in konz. H_2SO_4 farblos l. — *Cinnamyliden-p-aminodimethylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.N.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_2$, F. 141° , in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *Cinnamyliden-p-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.N.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$, hellgelbe Nadeln, F. 223° , in konz. H_2SO_4 orange-gelb l. — *Cinnamyliden-o-aminophenol*, dunkelgelbe Nadeln, F. 79° , in konz. H_2SO_4 orange l. — *Cinnamyliden-1-aminonaphthol-(4)*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.N.C}_{10}\text{H}_7\text{.OH}$, gelbe Nadeln, F. 187° , in konz. H_2SO_4 orange l. — *Cinnamyliden-1-aminonaphthol-(2)*, dunkelgelbe Nadeln, F. 128° , in konz. H_2SO_4 dunkelorange l. — *Cinnamyliden-5-aminosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.N.C}_6\text{H}_4\text{(OH).CO}_2\text{H}$, dunkelrote Prismen, F. 164° , in konz. H_2SO_4 gelb l. — o-Nitrobensyliden-p-aminodimethylanilin, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH:N.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_2$, F. 90° , in konz. H_2SO_4 farblos l. — o-Nitrobensaldehyd-p-aminophenol, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH(OH).NH.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$, gelbe Nadeln, F. 156° , in konz.

H_2SO_4 gelb l. — *o*-Nitrobensaldehyd-*o*-aminophenol, gelbe Nadeln, F. 104°, in konz. H_2SO_4 dunkelgelb l. — *o*-Nitrobensyliden-1-aminonaphthol-(4), $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, gelbe Nadeln, F. 148°, in konz. H_2SO_4 rotorange l. — *o*-Nitrobensyliden-1-aminonaphthol-(2), gelbe Nadeln, F. 123°, in konz. H_2SO_4 rotorange l. — *o*-Nitrobensyliden-5-aminosalicylsäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gelbe Nadeln, F. 221°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *o*-Nitrocinnamyliden-*p*-aminodimethylanilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, dunkelrote Nadeln, F. 90°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *o*-Nitrocinnamyliden-*p*-aminophenol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, gelbe Krystalle, F. 168°, in konz. H_2SO_4 dunkelgelb l. — *o*-Nitrocinnamyliden-*o*-aminophenol, goldglänzende Prismen, F. 125°, in konz. H_2SO_4 orange l. — *o*-Nitrocinnamyliden-1-aminonaphthol-(4), $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, braungelbe Tafeln, F. 173°, in konz. H_2SO_4 dunkelorange l. — *o*-Nitrocinnamyliden-1-aminonaphthol-(2), gelblichbraune Nadeln, F. 100°, in konz. H_2SO_4 rotorange l. — *o*-Nitrocinnamyliden-5-aminosalicylsäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 194°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *m*-Nitrobensyliden-*p*-aminodimethylanilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, orangegelbe Tafeln, F. 156°, in konz. H_2SO_4 farblos l. — *m*-Nitrobensaldehyd-*p*-aminophenol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, dunkelgelbe Tafeln, F. 158°, in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *m*-Nitrobensaldehyd-*o*-aminophenol, schwachgelbe Nadeln, F. 131°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *m*-Nitrobensyliden-1-aminonaphthol-(4), $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, F. 184°, in konz. H_2SO_4 hellorange l. — *m*-Nitrobensyliden-1-aminonaphthol-(2), gelbe Nadeln, F. 105°, in konz. H_2SO_4 orange l. — *m*-Nitrobensyliden-5-aminosalicylsäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, hellgelbe Nadeln, F. 252°, in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *m*-Nitrocinnamyliden-*p*-aminodimethylanilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, hellrote Blättchen, F. 192°, in konz. H_2SO_4 l. — *m*-Nitrocinnamyliden-*p*-aminophenol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, gelbe, rhombische Tafeln, F. 196°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *m*-Nitrocinnamyliden-*o*-aminophenol, gelbe Nadeln, F. 137°, in konz. H_2SO_4 orange l. — *m*-Nitrocinnamyliden-1-aminonaphthol-(4), $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, gelbe, rhombische Tafeln, F. 204°, in konz. H_2SO_4 orange l. — *m*-Nitrocinnamyliden-1-aminonaphthol-(2), dunkelgelbe Krystalle, F. 164°, in konz. H_2SO_4 dunkelorange l. — *m*-Nitrocinnamyliden-5-aminosalicylsäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, hellrote Nadeln, F. 198°, in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *p*-Nitrobensyliden-*p*-aminodimethylanilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 217°, in konz. H_2SO_4 farblos l. — *p*-Nitrobensaldehyd-*p*-aminophenol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, gelbe Prismen, F. 166°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *p*-Nitrobensaldehyd-*o*-aminophenol, gelbe Nadeln, F. 158°, in konz. H_2SO_4 orange l. — *p*-Nitrobensyliden-1-aminonaphthol-(4), $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, rote Blättchen, F. 171°, in konz. H_2SO_4 rot l. — *p*-Nitrobensyliden-1-aminonaphthol-(2), rote Prismen, F. 174°, in konz. H_2SO_4 dunkelrot l. — *p*-Nitrobensyliden-5-aminosalicylsäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gelbe Nadeln, F. 217°, wird durch längeres Kochen mit A. verändert; in konz. H_2SO_4 gelb l. — *p*-Nitrocinnamyliden-*p*-aminodimethylanilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, hexagonale, rote Blättchen, F. 227°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *p*-Nitrocinnamyliden-*p*-aminophenol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, gelbe Nadeln, F. 191°, in konz. H_2SO_4 dunkelorange l. — *p*-Nitrocinnamyliden-*o*-aminophenol, gelbe Nadeln, F. 158°, in konz. H_2SO_4 dunkelorange l. — *p*-Nitrocinnamyliden-1-aminonaphthol-(4), $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, rote Nadeln (aus Eg.), F. 210°, in konz. H_2SO_4 rot l. — *p*-Nitrocinnamyliden-1-aminonaphthol-(2), hellrote Tafeln, F. 164°, in konz. H_2SO_4 dunkelrot l. — *p*-Nitrocinnamyliden-5-aminosalicylsäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, rötlichgelbe Nadeln, F. 155°, in konz. H_2SO_4 dunkelgelb l. — Dimethyl-*p*-aminobenzyliden-*p*-aminodimethylanilin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, gelbe Blättchen, F. 229°, in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — Dimethyl-*p*-aminobenzyliden-*p*-aminophenol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} :$

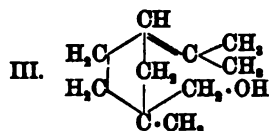
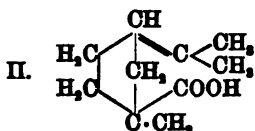
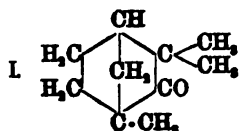
$\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, gelbe Prismen, F. 265° , in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *Dimethyl-p-aminobenzyliden-o-aminophenol*, gelbe Nadeln, F. 119° , in konz. H_2SO_4 gelb l. — *Dimethyl-p-aminobenzyliden-1-aminonaphthol(4)*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$, gelbe Nadeln, F. 199° , in konz. H_2SO_4 hellorange l. — *Dimethyl-p-aminobenzyliden-1-aminonaphthol(2)*, gelbe, sehr zersetzliche Blättchen, F. 109° , in konz. H_2SO_4 dunkelorange l. — *Dimethyl-p-aminobenzyliden-5-aminosalicylsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 265° , in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — *Dimethyl-p-aminocinnamyliden-p-aminodimethylanilin*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, gelbe Nadeln, F. 186° , wird an der Luft rot; in konz. H_2SO_4 dunkelgelb l. — *Dimethyl-p-aminocinnamyliden-p-aminophenol*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, dunkelbraune Krystalle, F. 260° , in konz. H_2SO_4 gelb l. — *Dimethyl-p-aminocinnamyliden-o-aminophenol*, bräunliche Tafeln, F. 143° , in konz. H_2SO_4 dunkelgelb l. — *Dimethyl-p-aminocinnamyliden-5-aminosalicylsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, dunkelrote Nadeln, F. 206° , in konz. H_2SO_4 dunkelgelb l.

Am Schlusse der Abhandlungen findet sich eine Tabelle, in welcher die Körperfarben vorstehend aufgeführter Azomethine, bezeichnet nach RADDES internationaler Farbenskala, zusammengestellt sind. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 377—83. 15/10. 402—12. 1/11. 1906. Dresden. Techn. Hochsch.) PRAGER.

F. Rochussen, *Terpene und ätherische Öle*. Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete. (Z. f. angew. Ch. 19. 1926—31. 16/11. u. 1955—61. 23/11. [16/7.] 1906.) HAHN.

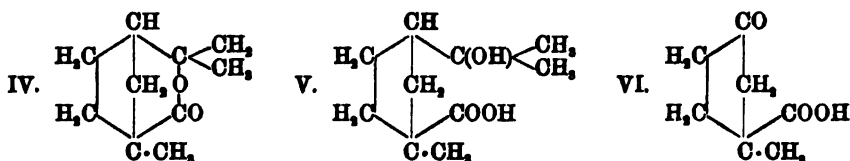
F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Konstitutionsaufklärung der β -Fencholensäurereihe*. Die Frage, ob α - u. β -Fencholensäure ineinander überführbar sind (WALLACH, LIEBIGS Ann. 300. 306; C. 98. II. 207), ist noch nicht mit völliger Sicherheit entschieden; auch die Ähnlichkeit dieser beiden Ss. mit der α - u. β -Campholensäure halten Vff. für eine nur scheinbare. — Bei der Aufspaltung des Fenchonoxims zur β -Fencholensäure geht das bicyclische System des Fenchonoxims an einer anderen Stelle auf, als bei der Umwandlung in die α -Fencholensäure, während bei dem Campheroxim die Aufspaltung nur in einem Sinne erfolgt, und zwar unter B. der α -Verb., die dann in die β -Verb. umgelagert werden kann.

Nimmt man für das Fenchon die von SEMMLER vorgeschlagene Formel I. an, so ergibt sich unter Berücksichtigung der nachstehend mitgeteilten Ergebnisse der oxydativen Spaltung für die β -Fencholensäure das Symbol II. — Diese leicht in einheitlicher Form zu gewinnende, gut krystallisierte S. besitzt ein wl. Ag-Salz, das mit CH_2J den Methyl ester, $\text{C}_9\text{H}_{16} \cdot \text{COOCH}_3$ (Kp.₁₆. 97 — 99° ; D₂₀. 0,8608; $n_D^{20} = 1,46459$), liefert. — Aus letzterem erzielt man durch Reduktion mit Na + A. den β -Fencholensäurealkohol (III.); Kp.₁₆. 106 — 108° ; D₂₀. 0,9272; $n_D^{20} = 1,48033$. —



Das von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2855; C. 1906. II. 1195) schon beschriebene β -Fencholensäurelacton (IV.) läßt sich durch 24-stdg. Schütteln mit k. verd. NaOH zur Oxydihydrofencholensäure (V.) aufspalten. Diese S. schm. ebenso wie die von MAHLA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3777; C. 1902. I. 42) aus Fenchonimin dargestellte S. bei 110° , doch ist es den Vffn. zweifelhaft, ob beide Verb. miteinander identisch sind. — Wird die β -Fencholensäure in W. + Bzl. mit Oson

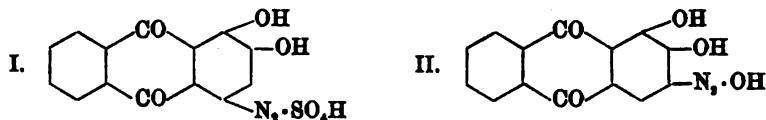
behandelt, so entsteht fast quantitativ eine *Ketonsäure* $C_7H_{10}O_5$ (VI); Kp_{15} , ca. 166 bis 170°; D^{20} , 1,1533; $n_D = 1,472$; Mol.-Refrakt. 34,49 (ber. 34,11); dreht in 50% ig. alkoh. Lsg. im 100 mm-Bohr 13,15° nach rechts. — *Semicarbasen*, $C_7H_{11}O_5N_2$. Krystalle aus Methylalkohol; F. 198–199°. — Die mit $NH_4\cdot OH$ erhaltene *Oximsäure*



schm. bei 145°. — Die Reduktion der Ketonsäure mit $\text{Na} + \text{A}$. ergab ein Gemisch von Prodd., während die Oxydation mit KMnO_4 in neutraler oder schwach alkal. Lsg. zu einer in W. all. sirupösen Tricarbonsäure, wohl der *Butan- α,γ,γ -tricarbonsäure*, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, führte. — Die Dest. dieser S. im Vakuum ergab (ebenfalls fast quantitativ) unter CO_2 -Entw. die α -Methylglutarsäure, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$; F. 77–78°, Kp_{15} , 205–208°. — Vff. weisen darauf hin, daß die von ihnen für die β -Fencholensäure angenommene Formel mit der leichten Verseifbarkeit des zugehörigen Nitrils u. Amids im besten Einklang steht; die schwere Verseifbarkeit der entsprechenden Verbb. der α -Reihe würde sich dann daraus erklären, daß diese Körper gewissermaßen Abkömmlinge einer dimethylierten Essigsäure sind, von welchen ein solches Verhalten wohl zu erwarten ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3960–64. 24/11. [November] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

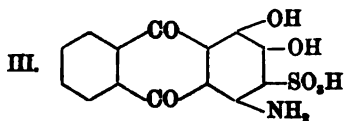
STELZNER.

G. Schultz und J. Erber, *Über Derivate der Aminoalizarine*. Die Untern. erstreckt sich auf Acylderivate, Diazoverbb. und Sulfurierungsprodd. — 1. Acetylierung u. Benzoylierung. Hierüber wurde bereits referiert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 906; C. 1902. I. 815). — 2. Diazotierungsversuche. α -Aminoalizarin läßt sich in konz. schwefelsaurer Lsg. mit wss. NaNO_2 -Lsg. quantitativ diazotieren. Das *Diazoniumsulfat* = I. bildet gelbbraune Kryställchen, F. ca. 140° unter Schäumen und Dunkelfärbung. Mit viel A. erhält man eine braunviolette Lsg. der freien Diazoverb., die beim Kochen orangegelb wird. Durch Sublimation oder Kochen mit verd. SS. entsteht Purpurin, mit k. Alkalien Alizarin, mit KJ Jodalizarin. — Beim Diazotieren von β -Aminoalizarin in schwefelsaurer Lsg. (s. o.) und Verd. ent-



stehen gelbliche Kryställchen, bzw. ein orangeroter, flockiger, an der Luft nachdunkelnder Nd. von β -Diasoalizarin = II.; das trockene, ziegelrote Pulver zers. sich bei 135° unter lebhafter Verpuffung. Die Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Beim Umkochen mit SS., Alkalien oder A. entsteht kein Anthragallol, sondern Alizarin, mit KJ Jodalizarin. — 3. Kuppelungsversuche. α -Diasoalizarinsulfat zers. sich mit Alkalien schon in der Kälte unter stürmischer N-Entw. In saurer Lsg. kuppelt es nicht. Die β -Verb. ist in alkal. Lsg. beständig und gibt mit alkalischer R-Salzlösung geringe Mengen eines wenig beständigen Farbstoffs. — 4. Sulfurierung von α -Aminoalizarin (cf. DRP. 82938). α -Amino-

alisarin gibt beim Erwärmen mit rauchender H_2SO_4 (20–40% SO_3) 1,2-Dioxy-4-aminoanthrachinon-3-sulfosäure = III., warzige, mkr. Krystalle, ll. in W., fast unl. in Ä. Die Konstitution ergibt sich aus der B. von Phthalsäure bei der Oxydation mit HNO_3 . — Ca-Salz: blauviolett, ll. in SS. — $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7\text{NS})_2$, dunkelvioletter Nd., fast



unl. in k. W., l. in w. W.; gelbrot l. in konz. HCl . — Ag-Salz: mkr., rotbraune Nadeln, ll. in h. W. — Durch Umkochen der Diazoverb. in saurer Lag. entsteht Alisarinsulfosäure neben Purpursulfosäure, in alkal. Lag. Alisarinsulfosäure. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 275–96. 29/9. [20/6.] 1906. München. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

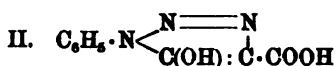
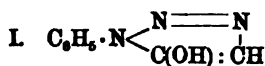
A. Goris und P. Ronceray, *Über die Orseilleflechten. Antwort auf die Kritik von O. Hesse.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4693; C. 1905. I. 372.) Vff. geben zu, daß *Dendrographa leucophoea* Darb. kein *Erythrin* enthält — der Irrtum ist dadurch entstanden, daß das eine Flechtenmuster aus einem Gemisch von *Dendrographa leucophoea* und *Rocella peruensis* bestand —, halten aber alle übrigen Angaben RONCERAYS aufrecht. Außerdem haben Vff. in *Rocella Montagnei* neben *Erythrin* freien *Erythrit* aufgefunden. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 463–70. Sept. 1906.) DÜSTERBEHN.

G. Plancher und C. Ravenna, *Einwirkung des Grignardschen Reaktivs auf einige Indolenine.* α, β, β -Trimethylindolenin, sowie *p*-Bs-Methyl- α, β, β -trimethylindolenin geben mit GIGNARDSchem Reagens — bei Anwendung von Magnesiummethyljodid unter CH_4 -Entw. — Polymere, wie sie sich auch schon beim bloßen Aufbewahren polymerisieren. Das GRIGNARDSche Reagens wirkt also in diesem Falle gewissermaßen nur katalytisch, die Polymerisierung beschleunigend.

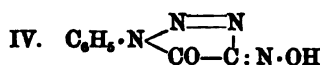
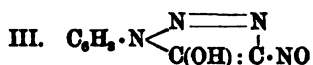
Experimenteller Teil. α, β, β -Trimethylindolenin. a) Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf dasselbe. Zu dem aus 9,8 g Brombenzol und 1,5 g Mg in etwa 20 ccm Ä. bereiteten Phenylmagnesiumbromid wurde vorsichtig unter Kühlung die äth. Lag. der Base gefügt, nach einigen Stunden das Gemisch kurz erhitzt, mit Eiswasser zers., die auf dem Filter verbleibende M. unter Ä. extrahiert und bei niedriger Temperatur verdampft. Die zurückbleibende M. bildet aus Ä. hellgelbe Krystalle ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$), F. 132°, Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 326 u. 327, ber. 318. Dieselbe Verb. entstand auch bei Zusatz von 10 g Base zu Magnesiummethyljodid, bereitet aus 8,9 g CH_3J und 1,5 g Mg in etwa 20 ccm Ä. — Aus sehr verd. salzsaurer Lag. läßt sich bei raschem Arbeiten die dimolekulare Verb. wieder abscheiden, meist aber wird durch Zusatz von Alkalien, beim Erhitzen über den F. oder bei der Dest. die flüssige monomolekulare Verb. erhalten. Auch entsteht das Oxim dieser Verb. bei Behandlung der essigsauren Lag. des Polymeren mit HNO_3 . — II. *p*-Bs-Methyl- α, β, β -trimethylindolenin. 10 g der aus *p*-Tolylhydrazin bereiteten Base wurden zu Magnesiummethyljodid (1,38 g Mg und 8,21 g CH_3J in 20 ccm Ä.) gefügt. Die isolierte Verb., aus PAe. oder Ä. hellgelbe Krystalle, F. 111–112°, erwies sich als das dimolekulare Indolenin ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$), Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 327 und 329, ber. 346. Dasselbe entpolymerisiert sich weniger leicht, liefert aber auch mit HNO_3 das Oxim der entsprechenden monomolekularen Verb. — III. α -Methyl- β, β -diäthylindolenin gibt ebenfalls mit Magnesiumphenylbromid eine feste, nicht näher untersuchte Base. — IV. Acetophenonanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ von CLAISEN gibt mit Magnesiumphenylbromid (2,3 g Mg + 14,9 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 20 ccm Ä.) ein noch nicht völlig rein erhaltenes Prod. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$, wohl der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 94–96°. Das Acetophenonanilid reagiert

also, im Gegensatz zu den Indoleninen, in der von BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2691; C. 1904. II. 519) für die Alkylidenaniline angegebenen Weise. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 555—61. 4/11. 1906. Bologna. Agrikulturchem. Lab. und Palermo. Pharmazent. Lab.) ROTH-Cöthen.

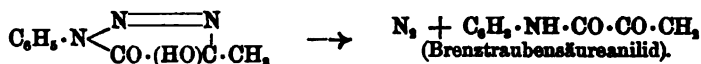
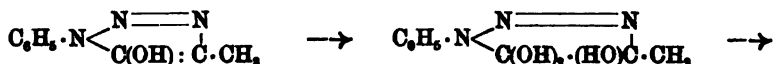
Otto Dimroth u. Ludwig Taub, *Aufspaltung des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triasolons zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure*. Bei der Einw. von salpetriger S. auf das 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triasol (I.) und dessen 4-Carbonsäure (II.) entsteht (in



letzterem Fall unter CO_2 -Entw.) eine gelbe, sehr labile Verb., in welcher das 1-Phenyl-4-nitroso-5-oxytriasol (III.) oder wahrscheinlicher das desmotrope 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triasolon (IV.) vorliegt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4041; LIEBIGS Ann. 335. 1; C. 1903. I. 167; 1904. II. 1227). Letztere Substanz ist durch die Leichtigkeit von Interesse, mit der sie unter Abstoßung zweier N-Atome u. Öffnung des Ringes in Derivate der Oxanilhydroxamsäure übergeht. So erhält man mit



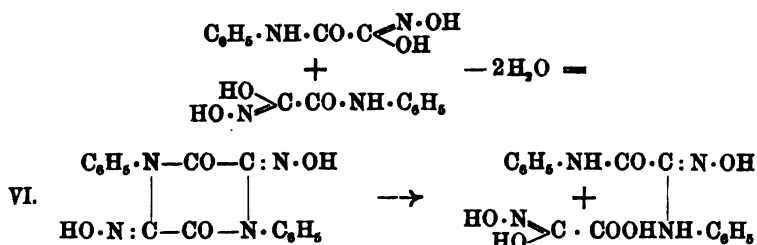
rauchender HCl das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{Cl}$, welches mit h. Wasser die Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ selbst und mit Anilin deren Anilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert, das sich durch konzentrierte HCl in Hydroxylamin und Oxanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, spalten läßt. — Die gleiche Bereitwilligkeit, unter N-Entw. in acyclische Verb. überzugehen, findet man auch bei anderen Derivaten des 5-Triasolons wieder, während die tautomeren 5-Oxytriasole unter denselben Bedingungen den heterocyclischen Ring nicht öffnen, bzw. dies erst nach erfolgter Kettisierung tun. Die in Rede stehenden Spaltungs- rkk. der Triasolone sind denen der Diazoaminoverb. mit offener Kette (vgl. das Ref. auf S. 89) durchaus analog. — Die Oxydation der Oxytriasole mit KMnO_4 ergibt, wie schon bekannt ist, Oxanilsäure, bzw. Brenstraubensäureanilid; sie läßt sich nunmehr ebenfalls auf eine intermediäre B. von Triasolonen zurückführen und z. B. beim 4-Methyl-1-phenyl-5-oxytriasol wie folgt formulieren:



Bei der Einw. von h. W. auf die Isonitrosoverb. III. erhält man, neben Oxanilhydroxamsäure in kleinerer Menge zwei Isomere $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, von denen das bei 187° schm. Prod. als Glyoximperoxydicarbonsäureanilid (V.) anzusprechen sein dürfte, da es nach der Gleichung:



auch aus Oxanilhydroxamsäurechlorid erhältlich ist. Die sich bei 195° zers. Substanz ist dagegen vielleicht ein Diphenyldioximinoäketopiperasin (VI.):



Die nach letzterer Gleichung zu erwartende Oxalohydroxamsäure ist allerdings noch nicht isoliert worden.

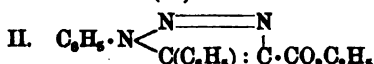
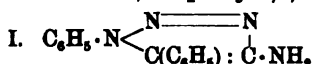
Bei der *Darst. des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons* (III.) geht man am besten vom *1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester* aus, den man mit KOH verseift, enolisiert und dann unter Kühlung mit NaNO_2 + verd. H_2SO_4 behandelt. Vermeidet man hierbei einen Überschuß der zersetzend wirkenden S., so ist die Ausbeute fast quantitativ. Citronengelbe Nadelchen aus wenig Ä. + PAe., die sich beim Erwärmen dunkel färben und bei 195° völlig zers. sind; sl. in A., Ä., Ohlf., Eg., etwas l. in W.; nur bei Abschluß von Licht u. Luft einige Tage haltbar. — NH_4 -Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_5$. Wird aus der äth. Lsg. durch NH_3 in violetten Täfelchen gefällt; ll. in W., A., Aceton. — Die anfangs schön rotblau gefärbte Lsg. des Isonitroso-triazolons in NaOH oder KOH zers. sich bald unter Auftreten von Isonitrilgeruch und Graufärbung. — Beim Eintragen der Verb. III. in konz. HCl gewinnt man 95% der theoretischen Menge an *Oxanilhydroxamsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$; Nadeln aus Ä. + PAe.; zers. sich zwischen 160 – 180° ; l. in A., Ä., konz. HCl; spaltet beim Aufbewahren HCl ab u. verschmiert an feuchter Luft. — Liefert mit Anilin in Ä. das *Oxanilhydroxamsäureanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$; Nadeln aus A.; F. 180° ; l. in A., Ä., Bzl.; aus der alkal. Lsg. durch Säuren wieder fällbar; bei mehrstündigem Kochen mit rauchender HCl + A. entstehen *Oxanilid* und *Hydroxylamin*. — Zur Gewinnung der *Oxanilhydroxamsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4$, kocht man das Chlorid $\frac{1}{2}$ Stunde mit W. und filtriert noch heiß von gleichzeitig gebildetem Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid ab. Nadeln aus A., die sich bei 163° unter Gasentw. zers.; ll. in A., Aceton, schwerer in Ä., Bzl.; färbt sich mit FeCl_3 tief rot u. liefert ein grünes Cu-Salz. — Beim Erhitzen im Vakuum auf höhere Temperatur treten *Diphenylharnstoff*, CO_2 und NH_3 auf; wahrscheinlich bildet sich hierbei infolge einer BECKMANNschen Umlagerung zunächst *Monophenylharnstoff*, der dann weiter zerfällt. — Die als *Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid* (V.) bezeichnete Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$ läßt sich nach 2 Methoden in größerer Menge gewinnen: Durch Erwärmen von frisch dargestelltem Phenylisonitrosotriazolone mit 10%ig. H_2SO_4 , bis zum Aufhören der Gasentw. (Ausbeute 50% der Theorie) oder durch Kochen des Oxanilhydroxamsäurechlorids mit $\frac{1}{2}$ Mol. Na-Acetat, bis der anfängliche stechende Geruch verschwunden ist. Stark lichtbrechende Prismen aus A.; F. 187° ; sehr beständig gegen Oxydationsmittel, aber leicht reduzierbar. — Das isomere *1,4-Diphenyl-3,6-dioximino-2,5-diketopiperasin* (VI.) erhält man bei der Behandlung des Phenylisonitrosotriazolons mit h. W. zu höchstens 6% des Ausgangsmaterials; die Ausbeute steigt aber auf 40%, wenn man die Isonitrosoverb. mit wenig A. erwärmt. Blättchen aus sehr viel sd. Aceton; zers. sich bei 195° ; wl. in A., Essigester, Aceton; unl. in W., Ä.; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. rot; wird von wss. HCl selbst bei mehrstündigem Kochen nicht verändert, von der alkoh. Säure aber leicht angegriffen. Die hierbei entstehende Substanz könnte die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4$ haben, also lediglich durch Wasserabspaltung aus der Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$ hervorgegangen sein; die Analysen stimmen jedoch besser auf ein *Reduktionsprod.* $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4$.

Täfelchen aus sehr viel A.; F. 239°; unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl. — Der gleiche Körper bildet sich auch beim Behandeln des Diphenyldioximinodiketopiperasins mit alkoh. H_2SO_4 , Essigsäureanhydrid oder Phenylhydrazin in Eg., in letzterem Falle schon in der Kälte. — In verd. NaOH l. sich das vermutliche Diketopiperasin unter Auftreten eines starken Isonitrilgeruches; aus der erhaltenen Leg. fällt Essigsäure dann nahezu die berechnete Menge *Oxanilhydroxamsäureanilid* aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3912—20. 24/11. [8/11.] 1906. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

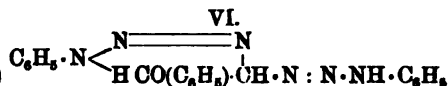
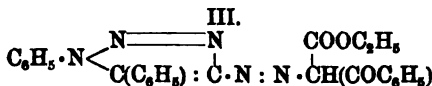
Otto Dimroth, Erich Frisoni und Joseph Marshall, *Kondensation von Diazobenzolimid mit Ketonen* (VI. Mitteilung über Synthesen mit Asiden). — I. Kondensation mit Acetophenon. Aus früheren Arbeiten DIMROTHS ist bekannt, daß Diazobenzolimid mit Carbon-, β -Ketonsäureestern etc. bei Ggw. von Natriumäthylat leicht Triasolderivate bildet. Analoge Verss. wurden nunmehr auch mit Ketonen ausgeführt; sie zeigten, daß die Rk. hier zwar ebenfalls ohne Schwierigkeit eintritt, aber in viel verwickelterer Weise verläuft. So entstand mit Acetophenon ein ziegelrotes, leicht hydrolysierbares Na-Salz, das bei der Zerlegung mit Essigsäure eine gelbe, schwach saure Verb. $C_{22}H_{17}ON_5$ lieferte. Diese bildet sich unter Abspaltung von Anilin nach der Gleichung:



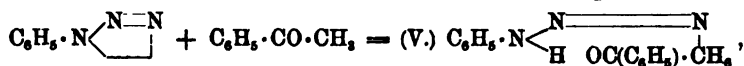
Die nächstliegende Vermutung, daß bei dieser Umsetzung aus 2 Mol. Acetophenon zunächst Dypnon entstanden sei, welches sich dann mit dem Phenylasid umgesetzt habe, erwies sich als irrig, denn hierbei erhält man ein ganz anderes Prod. (vgl. Teil II). Nachdem dann Verss. zur Spaltung der Verb. $C_{22}H_{17}ON_5$ mit SS. oder Alkalien ebenso wenig wie die Oxydation mit $KMnO_4$ oder CrO_3 zum Ziel geführt hatten, lieferte die Reduktion mit Zinkstaub + NH_3 eine primäre Base $C_{14}H_{13}N_3$, die als 1,5-Diphenyl-4-amino-1,2,3-triazol (I.) erkannt wurde, da sie auch aus dem von DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4041; C. 1903. I. 167) bereits beschriebenen 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester (II.) nach der CURTIUS-



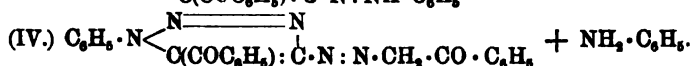
sehen Rk. (Ersetzung von $COOC_2H_5$ durch NH_2) dargestellt werden konnte. Durch Diazotieren dieser Base, Kuppeln mit Benzoylessigester u. Abspalten der Carboxäthylgruppe aus der so gewonnenen Verb. III. gelang es dann, auch die Verb. $C_{22}H_{17}ON_5$ zu erhalten, die demgemäß als 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-azoacetophenon (IV.) an-



zusprechen ist. — Ihre Bildungsweise aus Acetophenon und Diazobenzolimid ist mithin so zu verstehen, daß sich zunächst der Diazoaminokörper V. bildete:

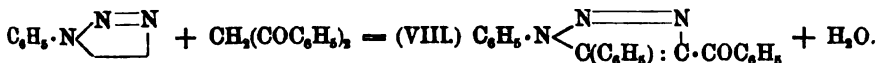


der dann ein zweites Mol. Phenylasid addierte, worauf das so entstandene Prod. VI. H_2O abspaltete, und das hierdurch gewonnene Triasolderivat VII. sich mit Acetophenon unter Austritt von Anilin umsetzte:

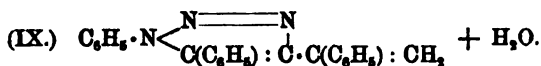
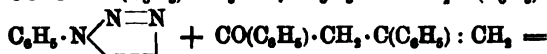
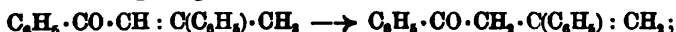


Molekulare Mengen *Diazobenzolimid*, *Acetophenon* u. *Na-Äthylatlg.* waren nach 24-stdg. Stehen zu einer roten M. erstarrt, die durch Erwärmen mit Eg. zerlegt wurde. Das so zu etwa 20% der Theorie erhaltene *1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-azoacetophenon* (IV.) krystallisiert aus verd. A. in safrangelben Blättchen vom F. 176°; das Chlorhydrat wird durch W. zers. — Na-Salz, $C_{22}H_{16}ON_6Na$. Ziegelrotes, in W. wl. Pulver. — Ag-Salz, $C_{22}H_{16}ON_6Ag$. Rote Kryställchen. — Aus dem Ag-Salz + CH_3J entsteht ein *Methylderivat*, $C_{23}H_{18}ON_6$. Warzenförmige Krystallaggregate; F. 133—135°. — Die *Acetylverb.*, $C_{24}H_{20}O_2N_6$, wurde durch 2-stdg. Kochen mit Acetanhydrid gewonnen; leicht verseifbare Krystalle aus Bzl.-Lg.; F. 175°. — Die Salze, das Methyl- und Acetylderivat leiten sich jedenfalls von einer tautomeren Nebenform der ursprünglichen Azoverb. ab. — Das durch Reduktion von IV. mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoh. Suspension erhaltene *1,5-Diphenyl-4-amino-triazol* (I.) scheidet sich aus Lg. oder sd. W. in Nadeln ab; F. 124°; das Chlorhydrat (Nädelchen) ist in HCl wl., in W. ll. — Die *1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure* schm. bei 178° und nicht, wie früher angegeben, bei 164—165°; ihr *Äthylester* (II.) wandelte sich durch 8-stdg. Erhitzen mit 50%ig. Hydrazinhydratlg. im Bohr auf 125° fast quantitativ in das *Hydrazid*, $C_{22}H_{16}ON_6$, um; Nadeln aus W.; F. 166—167°. — Das *Asid* entstand beim Zufügen von Nitrit zu einer k. verd. Essigsäurelg. des Hydrazids; es schm., aus A. durch W. ausgespritzt, bei 111 bis 112°, verpuffte bei stärkerem Erhitzen und ging bei 1-stdg. Kochen mit A. in das *Urethan*, $C_{21}H_{16}O_2N_4$ (Krystalle aus A.; F. 179°), über. — Das aus letzterem durch 6-stdg. Kochen mit konz. HCl erzielte Triazolderivat war identisch mit Verb. I.; durch Diazotieren in stark salzsaurer Fl. und Kuppeln mit Benzoylessigester unter Zutropfen von Alkali entstand der *1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-azobenzoylessigester* (III.) (hellgelbe Nadeln aus starker Essigsäure; F. 148°), der bei 2-stdg. Kochen mit alkoh. Kali ebenfalls *1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-azoacetophenon* lieferte.

II. Kondensation von Diazobenzolimid mit Dypnon und mit Dibenzoylmethan. — Führt man die erstgenannte Rk. bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ aus, so entsteht eine ungesättigte Verb. $C_{22}H_{17}N_3$, die bei der Oxydation in eine Substanz $C_{21}H_{15}ON_3$ übergeht, d. h. eine CH_2 -Gruppe gegen O austauscht. Letztere Verb. erwies sich als *1,5-Diphenyl-4-benzoyl-1,2,3-triazol* (VIII.), da sie auch aus Diazobenzolimid und Dibenzoylmethan erhältlich war:



Für die Verb. $C_{22}H_{17}N_3$ ergibt sich mithin die Konstitution eines *1,5-Diphenyl-4-α-styryl-1,2,3-triazols* (IV.), bei dessen Entstehung aus Diazobenzolimid u. Dypnon eine molekulare Umlagerung des letzteren vorauszusetzen ist:



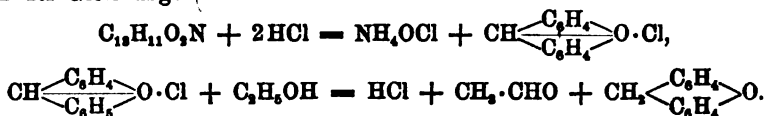
Die Verb. IX. krystallisiert aus A. in stark lichtbrechenden Prismen vom F. 127—128°; in Eg. addiert sie Brom zu dem *Dibromid* $C_{22}H_{17}N_3Br_2$ (flache Nadeln; F. 195° unter Zers.), das bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit A. 1 Mol. HBr verliert u.

in *1,5-Diphenyl-4-α-bromstyryl-1,2,3-triazol* (X.) übergeht. Prismen; F. 112—113°. —

1,5-Diphenyl-4-benzoyl-1,2,3-triazol (VIII.) bildete sich bei der Oxydation des Diphenylstyryltriazols mit der 4 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$ in Eg. (Ausbeute

ca. 60%), sowie bei 1-stdg. Kochen von Dibenzoylmethan und Diazobenzolimid in NaOC_2H_5 -Lsg.; Spieße aus A.; F. 166°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3920—23. 24/11. [8/11.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

B. Fosse, Neue Reaktionen einiger Hydrole. Vorläufige Mitteilung. Das *Xanthydrol*, $\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CHOH}$, vereinigt sich in der Kälte mit Hydroxylamin und Semicarbazid unter Austritt von W. zu den *Verbb.* $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln, F. 140° unter B. von N, H_2O u. *Dixanthyl*, $[\text{CH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{O}]_2$, F. 204—205°, bezw. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 170—171° unter Zers. Bei der Einw. von h. alkoh. Salzsäure bilden die beiden Verbb. Hydroxylamin-, bezw. Semicarbasidchlorhydrat, *Xanthan* und Acetaldehyd gemäß der Gleichung:



Xanthydrol verbindet sich mit Malonsäure in essigsaurer Lsg. bei Wasserbadtemperatur unter Austritt von W. zu *Xanthylmalonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$, silberweiße Blättchen, zers. sich von 140° an unter Gasentw. und B. einer grünen FL., liefert bei der Einw. von HBr-haltiger Essigsäure Malonsäure und Xanthylbromid, bei der Einw. von alkoh. Salzsäure Malonsäure, Xanthan und Acetaldehyd, beim Erhitzen mit Pyridin *Xanthylessigsäure* u. CO_2 . Wegen ihrer leichten Spaltbarkeit

kommt der Xanthylmalonsäure die Konstitution $\text{CH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{O} \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ zu. —

Aus Dinaphthopyranol oder Dinaphthopyrylbromid u. Malonsäure erhält man auf analoge Weise die *Dinaphthopyrylmalonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$; dieselbe wird durch HCl in Malonsäure u. Dinaphthopyrylchlorid, durch Erhitzen mit Chinolin in CO_2 und *Dinaphthopyrylessigsäure* zerlegt. — Aus Xanthydrol u. Cyanessigsäure entsteht *Xanthylcyanessigsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$, F. 164—166° unter Zers., wird durch HBr-haltige Essigsäure in Xanthylbromid und Cyanessigsäure, durch Erhitzen mit Pyridin in CO_2 und *Xanthylacetonitril*, F. 140°, gespalten. Das Xanthylacetonitril wird durch sd. alkoh. Kalilauge in NH_3 und Xanthylessigsäure verseift.

Bearbeitet von Fosse und Robyn. Salze der Xanthylmalonsäure: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Na}_2$, weiße Nadeln aus A. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{K}_2$, farblose, Krystallalkohol enthaltende Krystalle, die bei 100° matt werden. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Ag}_2$, weißer Nd. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Ba}$, weißer Nd. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Ca}$. — Salze der Dinaphthopyrylmalonsäure: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Na}_2$, silberweiße, Krystallalkohol enthaltende Krystalle, die bei 100° matt werden. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{K}_2$, durchscheinende Blättchen. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Ag}_2$, weißer Nd. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Ba}$, mkr. weiße Krystalle. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Mg}$, mkr. Krystalle. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_4\text{Pb}$, weißer Nd. — Salze der Xanthylcyanessigsäure: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_2\text{NNa}$, weiße Nadeln. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_2\text{NAg}$, weißes Pulver. $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_2\text{N})_2\text{Ba}$, farblose Nadeln. $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_2\text{N})_2\text{Ca}$, weiße Blättchen. $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_3\text{HO}_2\text{N})_2\text{Pb}$, mkr. weiße Krystalle.

Bearbeitet von Fosse und Baillon. *Xanthylacetanilid*, $\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln, F. 213—214°. — *Xanthylacetyl-o-toluid*, $\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Nadeln, F. 215—216°. — *Xanthylacetyl-m-toluid*, F. 153 bis 154°. — *Xanthylacetyl-p-toluid*, F. 204—205°. — *Xanthylacetyl- α -naphthylamid*, $\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, F. 210—211°. — *Xanthylacetyl- β -naphthylamid*, F. 225—226° (? Original: 225—216°).

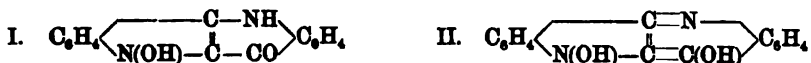
Bearbeitet von Fosse und Robyn (vgl. G. r. d. l'Acad. des sciences 143. 239; C. 1906. II. 885). *Dinaphthopyrylbenzoylaceton*, F. 205—206° unter Zers. — *Dinaphthopyrylcyanessigester*, F. 159—160°. — *Xanthylcyanessigester*, F. 125—127°. —

Die *Xanthyl-β-ketonester* spalten sich beim Erhitzen mit Essigsäure im Rohr in CO_2 , Essigester u. Xanthylketon. Xanthylacetessigester liefert auf diese Weise *Xanthylpropanon*, $\text{O} < (\text{C}_6\text{H}_4)_2 > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Nadeln aus PAe., F. 101–102°, Xanthylbenzoylessigester *Xanthylacetophenon*, $\text{O} < (\text{C}_6\text{H}_4)_2 > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Krystalle, F. 83–84°.

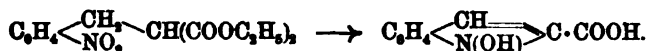
Diese neuen Rkk. kommen zum Teil auch Nicht-Pyranen, z. B. aromatischen Hydrolen, welche die Reste $-\text{OR}$, $=\text{O}_2 > \text{CH}_2$, $-\text{NR}_2$ enthalten, u. dem Triphenylcarbinol zu. So hat Vf. durch Behandlung dieser Hydroxylderivate mit Malonsäure und Cyanessigsäure β -arylierte Propionsäuren, bzw. neue N-haltige SS. dargestellt. — *p-Methoxyphenyl-α-naphthyl-β-propionsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus *p*-Methoxyphenylnaphthylcarbinol u. Malonsäure. *p-Toluidid*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, F. 176–177°. Analysiert wurde ferner das Ag-Salz. — *Methylendioxy-3,4-phenyl-α-naphthyl-β-propionsäure*, $\text{CH}_2 < \text{O}_2 > \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Methylendioxyphenylnaphthylcarbinol und Malonsäure; Ag-Salz. — *p-Dimethylaminophenyl-α-naphthyl-β-propionsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Dimethylaminophenylnaphthylcarbinol und Malonsäure, F. 183°; Ag-, Pb-, Ca-Salz. — *p,p-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-propionsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus dem MICHLEBSchen Hydrol und Malonsäure, F. 222–230°; K- und Ag-Salz. — *Triphenyl-β-propionsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Triphenylcarbinol und Malonsäure; Ag-Salz. — *Säure* $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, aus *p*-Methoxyphenyl-α-naphthylcarbinol u. Cyanessigsäure; $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NAg}$. — Aus MICHLEBSchem Hydrol und Cyanessigsäure entsteht ebenfalls eine N-haltige S. — Cyanessigsäure und Triphenylcarbinol bilden einen in Alkalien unl. Körper mit etwa 2% N, F. 114–115°, u. die *Säure* $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, farblose Nadeln, F. 155° unter Zers. — *Benshydrol* reagiert mit Cyanessigsäure unter B. eines in Alkalien unl. Körpers vom F. 144–145°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1005–17. 5/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

Fr. Fichter und Rudolf Boehringer, *Über Chindolin*. Bei der Einw. von alkoh. NaOH auf den *Bis-o-nitrobenzylmalonester*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, bildeten sich nicht die erwarteten ringförmigen Azoxykörper, sondern es entstand unter Abspaltung von CO_2 und A. ein dunkelrotes Na-Salz, das bei der Zerlegung mit SS. eine wl., gelbe Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ lieferte. Vf. nehmen an, daß diese die Formel I. oder II. besitzt, und aus zunächst auftretendem *Bis-o-nitrobenzylmethan*



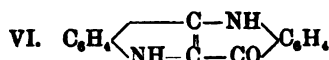
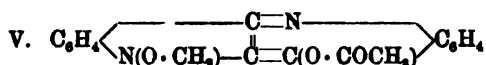
(III.) hervorgegangen ist. Die Rk. wäre dann analog der Entstehung von *N*-Oxyindolcarbonsäure aus *o*-Nitrobenzylmalonester (REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 639):



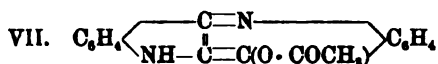
Die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ hat aus den weiter unten zu erörternden Gründen den Namen *Dioxychindolin* erhalten; ihr schwach saurer Charakter dürfte auf eine *N*-Hydroxylgruppe zurückzuführen sein. — Dem aus dem Na-Salz mit Dimethylsulfat sich bildenden *Monomethyläther* geben Vf. die Formel IV., seiner leicht



verseifbaren, den Estern des Oxychindalins vergleichbaren *Acetylverb.* dagegen die Formel V. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin gibt das Dioxychindolin die Hälfte seines Sauerstoffs ab: es entsteht ein schwach basisches *Oxychindolin* (VI.),

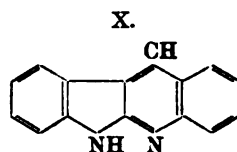
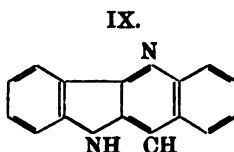
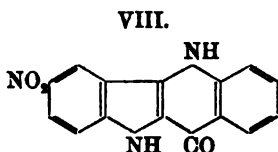


dessen Salze, ähnlich denen des γ -Orychinolins, Pyridons u. Lutidons, die anomale Zus. $(\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ON}_2)_n \cdot \text{HHlg}$ haben. Bei der Behandlung mit Acetanhydrid bildet sich das *Acetylderivat* VII. — Das Oxychindolin gleicht in seiner Konstitution dem

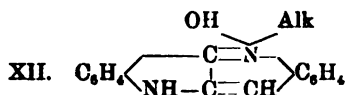
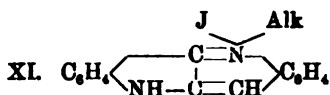


Carbazol; ebenso wie dieses reagiert es mit salpetriger S., doch gelang es nicht, eine einheitliche Verb. zu isolieren. Mit Salpetersäure konnte

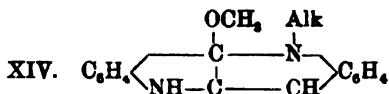
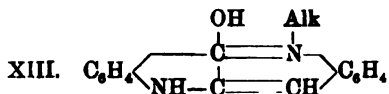
dagegen ein *Mononitroderivat* der Formel VIII. erhalten werden, aus dem dann bei der Reduktion das entsprechende *Amin* entstand. — Energetische Reduktion des Dioxychindolins mit Phenylhydrasin oder besser mit $\text{HJ} + \text{P}$ führte zum *Chindolin* (IX.) selbst, das isomer ist mit einer Base $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$, die GABRIEL u. ESCHENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3020; C. 98. I. 340) aus dem o-Dinitrocyandibenzyl durch Reduktion gewonnen und *Chinindolin* (X.) genannt haben; die beiden Verb.



$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$ stehen zueinander im Verhältnis der *ana-* zur *peri-*Verb.; doch siehe Vff., einem von DECKER gemachten Vorschlage folgend, für sie die kürzere Bezeichnung „Chindolin“ vor, da das Wort „Chinindolin“ unberechtigter Weise Beziehungen der Basen zum Chinin vermuten lassen könnte. — Das Chindolin liefert gelbe Salze der normalen Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HHlg}$, gibt eine kristallisierte Acetylverb. und vereinigt sich leicht mit Alkyljodiden. Die Alkylate (XI.) konnten auch bei der Einw. von Alkyljodiden auf das Dioxychindolin erhalten werden: hierbei tritt Reduktion zum Chindolin ein, u. das freiwerdende Jod gibt dann mit den entstehenden Chindolinalkyljodiden schön kristallisierte Perjodide, die sich mittels SO_2 zu den normalen Jodiden reduzieren lassen. Bei der Behandlung mit NaOH geben die gelben Jodalkylate dunkelrote Ndd.; diese Prodd. sind Pseudobasen, die schon mit sehr schwachen SS. die gelben quartären Salze zurückbilden. — Nach den Erfahrungen, die DECKER im Gebiet der cyclischen Ammoniumbasen gesammelt hat, ist anzunehmen, daß aus dem Jodid primär das Methylehndoliniumhydroxyd (XII.)



hervorgeht, welches sich dann in die Pseudobase XIII., das *Chindolanol*, umlagert. Eine Verschiebung des Hydroxyls in die *p*-Stellung erscheint hierbei ausgeschlossen, denn die rote Pseudobase zeigt keine Neigung, bei der Oxydation in ein Chindolon überzugehen. — Das Chindolanol ist schwer rein zu erhalten; aus Methylalkohol kristallisiert es zwar, doch ist nicht ausgeschlossen, daß hierbei sich eine Umwandlung in den Methylether (XIV.) vollzieht.



Versetzt man eine sd. alkoh. Lsg. von *Bis-o-nitrobenzylmalonester* mit h. wss. NaOH, so tritt unter Veränderung der Farbe von Gelb über Braun in ein tiefes Dunkelrot und Abscheidung von Na_2CO_3 eine heftige Rk. ein; das stark konz. Filtrat setzt ein dunkelrotes Na-Salz in dicht verwachsenen, gekrümmten Nadelchen ab, während unter anderem das Na-Salz der bei 149° schm. *Bis-o-nitrobenzylessigsäure*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, in Lsg. bleibt. — Das erstere Salz ist in 10%ig. NaOH ganz unl., wird aber von W. mit roter und von A. mit violetter Farbe aufgenommen. Auf Zusatz von Essigsäure zu der sd. alkoh. Lsg. fällt *Dioxychindolin* (I oder II) aus, und zwar im Gewicht von etwa 20% des angewandten Esters. Rotes Krystallpulver aus sehr viel A.; schm. bei 300° noch nicht; in viel sd. Eg., Nitrobenzol oder Pyridin unter partieller Zers. l.; unl. in Ä., PAe., Bzl., W.; ll. in Alkalihydroxyden, kaum l. in Carbonaten oder Ammoniak; konz. H_2SO_4 zers. es unter B. einer grünen Lsg.; mit Acetanhydrid, Benzoylchlorid, salpetriger S., Phosphorchloriden oder Brom trat zwar Umsetzung ein, doch waren die Prodd. nicht einheitlich. — Beim Schütteln der gekühlten Lsg. in 10%ig. NaOH mit Dimethylsulfat bildete sich *Dioxychindolinmethylether* (IV.); gelbe Nadeln aus A.; F. 184° ; ll. in A., Ä., Bzl.; PCl_5 und POCl_3 sind ohne Einw. — Das *Acetylderivat* (V.) dieses Äthers wird schon von h. wss. A. verseift; aus absol. A. krystallisiert es in grünlichweißen Nadelchen vom F. 148° . — *Oxychindolin* (VI.) wird durch 4-stdg. Erhitzen der Dioxyverb. mit Phenylhydrazin auf 100° erhalten; gelbe Rhomben aus A., Eg. oder Nitrobenzol; schm. (ebenso wie seine Derivate) noch nicht bei 300° ; unl. in Ä., Bzl., wss. NaOH; färbt sich mit alkoh. Lauge rotgelb. — Chlorhydrat, $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Gelbe Nadeln. — Das ebenfalls gelbe Pikrat hat die Zus. $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. — Die *Acetylverb.* (VII.) krystallisiert aus A. in gelblichweißen Nadeln. — Beim Zutropfen der berechneten Menge konz. HNO_3 zur Eg.-Lsg. der Verb. VI. fallen rote Nadelchen des *Nitrooxychindolins* (VIII.) aus; Blättchen aus Nitrobenzol, unl. in den niedrigsd. Solvenzien; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot, in alkoh. NaOH blau. — Das bei der Reduktion mit Na_2S entstehende *Amino-oxychindolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ (Nadeln aus verd. A.), gibt beim Acetylieren ein schwer zu trennendes Gemisch. — Das Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$, ist in A. leichter l. als in W. — *Benzalaminooxychindolin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen der Base mit Benzaldehyd in A. dargestellt; gelbe, rosettenartig verwachsene Nadelchen aus A.

Das *Chindolin* (IX.) selbst bildet sich, sobald man bei der Darst. des Mono-oxyderivats mittels Phenylhydrazin die Temperatur zu hoch steigen läßt; weit besser ist es jedoch, die Dioxyverb. 4 Stdn. mit 57%ig. HJ und Phosphor auf 150° zu erhitzen und das entstehende gelbe Jodhydrat mit NaOH zu zerlegen. Nadeln aus A.; F. $247\text{—}248^\circ$; vereinigt sich mit je 1 Mol. S. zu gut krystallisierenden Salsen, von welchen das Chlorhydrat, Hydrojodid u. Nitrat in W. und A., das Pikrat nur in A. l. ist. — Geht bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid in *Acetylchindolin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_2$, über; gelblichweiße Nadelchen aus A.; F. $177\text{—}178^\circ$. — *Chindolinjodmethylet*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$, durch 4-stdg. Erhitzen der Base mit CH_3J und Methylalkohol auf 120° , neben kleinen Mengen des leichter l. Perjodids, erhalten; gelbe Nadeln aus W.; schmeckt intensiv bitter; färbt Seide schön gelb. — *Perjodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}_2$, auch beim Erhitzen von Dioxychindolin mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ auf $130\text{—}140^\circ$ entstehend; braune Blätter aus Methylalkohol. — *Chindolinjodäthylet*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$. Gelbe Nadeln aus W. oder A.; F. $222\text{—}223^\circ$; schmeckt ebenfalls intensiv bitter. — *Perjodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}_2$. Derbe, grünschwärze Krystalle, bzw. nach dem Umlösen aus A. Nadelchen. — Bei der Einw. von SO_2 , wie auch von alkoh. Pikrinsäurelsg. tritt Reduktion zum n. Salz ein. Von diesen wird das Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, in gelben Nadeln erhalten. — Durch 10%ige NaOH wird aus der wss. Lsg. des Jodmethylets ein dunkelroter Nd. gefällt, der nach dem Umkrystallisieren aus

Methylalkohol rote Nadeln bildet, die jedoch noch jodhaltig sind. Aus der blau-violetten Lsg. des Körpers in Toluol scheiden sich nur unansehnliche Krusten ab; bei nochmaligem Umlösen derselben aus Methylalkohol erhält man dann wiederum Krystalle. Diese zers. sich bei 160° unter Schäumen und l. sich in Bzl. u. Ä. mit violetter Farbe. Die Analysenzahlen sprechen dafür, daß diese Substanz, die schon durch die Kohlensäure der Luft in Methylchindoliniumsalze zurückverwandelt wird, das *Methylchindolanol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, ist (XIII.), schließen aber das Vorliegen eines *Methyläthers*, $C_{17}H_{16}ON_2$ (XIV.), nicht aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3932—42. 24/11. [September] 1906. Basel. Univ.-Lab. I.)

STELZNER.

C. Reichard, *Zur Kenntnis von Cocainum purum crystallisatum*. Vf. hat beobachtet, daß die großen Krystalle der reinen Cocainbase in salzsäurehaltigem W. verhältnismäßig swl., nach dem Zerreiben dagegen ll. sind, u. daß beim Zerreiben der Krystalle in den meisten Fällen der charakteristische Geruch nach Benzoesäure-methylester auftritt. (Pharm. Centr.-H. 47. 925—27. 8/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Karl Raske. *Beitrag zur Stereochemie der 2,5-Diketopiperasine*. Der Inhalt dieser, die Darst. inaktiver Diketopiperazine behandelnden Abhandlung ist zum größten Teil bereits nach Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin C. 1906. II. 59. referiert worden. (Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2893; C. 1906. II. 1897.) Nachzutragen ist: Wie linksdrehende α -Brompropionsäure mit d-Alanin (l. c.), kuppelten die Vff. auch rechtsdrehende α -Brompropionsäure mit l-Alanin und erhielten durch nachträgliche Behandlung des Prod. mit NH_3 das rechtsdrehende d-Alanyl-l-alanin. Dieses führten sie über den Ester in inaktives Anhydrid über, welches mit dem aus l-Alanyl-d-alanin erhaltenen identisch war. — Zu den bei Alanin bekannten optisch-aktiven Dipeptiden kommt nun noch d-Alanyl-l-alanin.

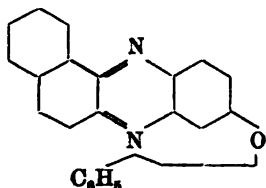
Experimenteller Teil. α -Aminobutyryl- α -aminobuttersäure; Verb. A; feine, glänzende Blättchen (aus W. + A.); 100 g W. von 24° lösen 5,4 g. — Cu-Salz: ziemlich derbe, flächenreiche, dunkelblaue Krystalle (aus h. W.), zwl. in k. W. — Verb. B, kurze, zum Teil schräg abgeschnittene, prismatische Nadeln (aus W. + A.); 100 g W. von 24° lösen 29 g. — Cu-Salz; mkr. kurze Prismen (aus k. W.), ll. in k. W. — d-Alanyl-l-alanin, $C_6H_{11}O_5N_2$. Eigenschaften ähnlich dem l-Alanyl-d-alanin; F. 267—268° (korr. 275—276°) unter Zers. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = + 68,71 ($\pm 0,25^\circ$) u. + 68,94° ($\pm 0,3^\circ$); $[\alpha]_D^{20}$ in 20%iger HCl 65,96°; bei der totalen Hydrolyse verschwindet die optische Aktivität, da gleiche Mengen von d- und l-Alanin entstehen. — d- α -Brompropionsäure; aus 20 g l-Alanin, NO u. Br unter Kühlung mit Eis u. Kochsalz (vgl. E. FISCHER, WARBURG, LIEBIGS Ann. 340. 171; C. 1905. II. 308). Der Rest des Br wird mit SO_2 entfernt, die äth. Lsg. mit $CaCl_2$ getrocknet und die freie S. unter 0,1 mm Druck dest.; $[\alpha]_D^{20}$ = + 44,2°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3981—95. 24/11. [13/11.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

BLOCH.

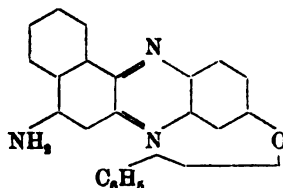
O. Fischer u. K. Arntz, *Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon und Thiorosindon, sowie Bildung von Naphthosafranol aus Isorosindon*. Nach der Erkennung des aus Aposafanon u. Hydroxylamin entstehenden „Aposafanonoxims“ als Aminosaposafanon (FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2574; C. 1905. II. 1500), war zu vermuten, daß sich auch noch andere „Oxime“ dieser Art als Aminoderivate zu erkennen geben würden. Dies ist in der Tat der Fall: Wird Isorosindon (I.) in stark alkal. Lsg. mit $NH_2 \cdot OH$ behandelt, so bildet sich nahezu vollständig der von FISCHER, HEPP u. GUTBIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1490; C. 98. II. 119) als „Isorosindonoxim“ beschriebene Körper, der aber in Wirklichkeit das 6-Aminoisosorosindon (II., bezw. III.) ist. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{16}ON_2Cl$.

Metallglänzende, im durchfallenden Licht rote, schmale Blättchen; in A. mit gelb-roter Farbe swl., nach Zusatz von viel konz. HCl wird die Lsg. grün. — *N*-Acetyl-derivat, $C_{24}H_{17}O_2N_2$, durch Erwärmen mit 10 Tln. Acetanhydrid dargestellt; stahl-

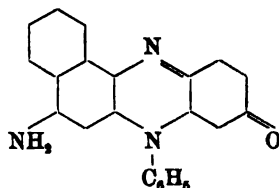
I.



II.

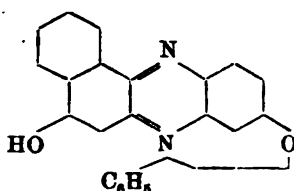


III.

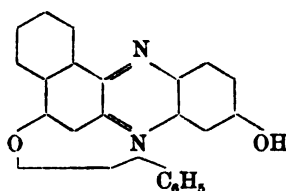


blaue Blättchen aus Eg.; in A. mit ziegelroter, nach Zusatz von HCl gelber Farbe swl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blauviolett. — *6*-Benzalaminisorosindon, $C_{20}H_{19}ON_2$, durch Erwärmen äquimolarer Mengen Base und Benzaldehyd gewonnen; ziegelrote Kristallmasse aus Chlf. oder Pyridin; swl. in A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 violett; wird durch sd. verd. Säuren leicht wieder gespalten. — *6*-*p*-Nitrobenzalaminisorosindon, $C_{22}H_{19}O_3N_4$, analog aus *p*-Nitrobenzaldehyd durch längeres Kochen in Xylol bereitet; rote, zu Kugeln vereinigte, haarfeine Nadeln; swl., außer in Pyridin. — Mit *Salicylaldehyd* bildet sich eine ähnliche, ziegelrote, kristallinische Verb. — Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. und Verkothen mit A. ließ sich das *6*-Aminisorosindon in *Isorosindon* umwandeln; beim 6–8-stünd. Erhitzen mit Eg. und konz. HCl entstand das Chlorhydrat des *6*-Oxyisorosindons (IV.). Dunkelrote, metallglänzende Nadeln aus A. + etwas HCl; Lsg. in A. gelb, nach Zusatz von HCl intensiv gelbrot; liefert beim Kochen mit sehr verd. NaOH + etwas A. eine braungelbe Lsg. des Na-Salzes, die sich durch den Mangel der Fluorescenz scharf von der roten alkal. Lsg. des isomeren Oxyrosindons (*Naphthosafranols*) unterscheidet. — Das durch Essigsäure fällbare freie Oxyisorosindon kristallisiert aus Bzl.-A. in bronzeglänzenden, schmalen Blättchen; Lsg. in A. oder Bzl. bräunlich-rot mit schwach rötlicher Fluorescenz; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett, nach dem Verdünnen mit W. rot, dann gelb; sintert gegen 230° zusammen und zers. sich gegen 260° unter Ausstoßung eines roten Sublimats. — Das Chlorhydrat ist im Gegensatz zum *Naphthosafranolchlorhydrat*, von welchem es sich nach KEHRMANN nur durch die Lage der Doppelbindungen im Azinring unterscheidet, gegen HCl selbst

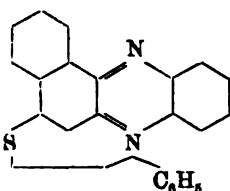
IV.



V.

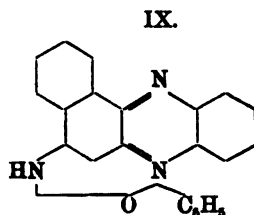
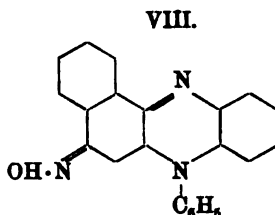
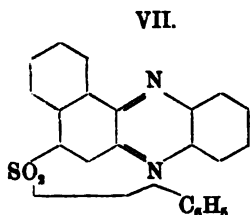


VI.

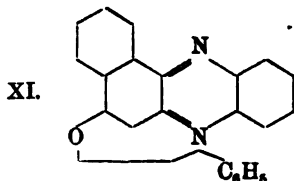
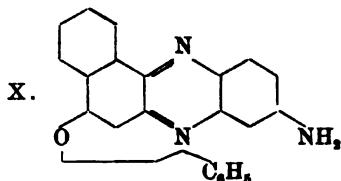


bei 200 – 220° beständig und wird auch bei 20-stünd. Kochen mit konz. alkoh. Kali nur partiell zu *Naphthosafranols* (V.) isomerisiert. Durch längeres Kochen mit Alkyljodiden in alkoh.-alkal. Lsg. geht es dagegen leicht in die *Naphthosafranolsäther* (FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2484; C. 98. II. 1056) über; von diesen bildete das *Methyläther*, $C_{22}H_{19}O_2N_2$, hochrote, bei ca. 300° schm. Nadeln, während der *Äthyläther*, $C_{24}H_{21}O_2N_2$, aus Pyridin in grünlichglänzenden, bei 269° schm., roten Nadeln kristallisierte. — Nach diesen Verss. kann es kaum zweifelhaft sein, daß auch das seinerzeit von O. FISCHER, HEPP u. DILTHEY (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **33**. 1491; C. **1900**. II. 120) beschriebene „*ms-o-Tolylisorosindonoxim*“ als *ms-o-Tolyl-6-aminoisorosindon* zu betrachten ist.



Bei der Umsetzung des *Thiorosindons* (VI.) mit Hydroxylamin hatte DILTHEY (vgl. GUTBIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3358 Anm.; C. **1901**. I. 122) eine Verb. $C_{22}H_{18}ON_2$ erhalten, die sich als identisch erwies mit der von KEHRMANN und LOCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2433; C. **98**. II. 1047) aus dem *Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd-6-sulfosäureanhydrid* (VII.) u. Hydroxylamin gewonnenen Substanz. Für dieses Prod. sind bereits die Formeln eines *Rosindonoxims* (VIII.) und eines *6-Hydroxylamino-N-phenyl-naphthophenazoniumhydroxydanhydrids* (IX.) in Betracht gezogen worden, doch war es nach den vorstehend mitgeteilten Ergebnissen auch möglich, daß ein 3-Aminorosindon (X.) vorlag. Diese Vermutung trifft jedoch



nicht zu, denn die Verb. $C_{22}H_{18}ON_2$ gab beim Erhitzen mit Eg. + konz. HCl auf 200° glatt *Rosindon* (IX.), während, falls es sich um ein Aminorosindon handelte, das entsprechende Oxyrosindon hätte entstehen müssen. Thiorosindon verhält sich gegen Hydroxylamin mithin völlig anders als Isorosindon.

Nach FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2287) geht Aposafraon durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 teilweise in Oxyaposafranon über, u. in ähnlicher Weise läßt sich das aus Nitrosophenol u. β -Naphthol entstehende Naphthophenoxazon nach denselben Autoren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1810; C. **1903**. II. 205) in ein Oxyderivat umwandeln. Diese Rk. dürfte noch bei einigen anderen *Chinonfarbstoffen* realisierbar sein, denn auch das *Isorosindon* ließ sich durch 10–15-stünd. Erhitzen mit Eg. + konz. HCl auf 200° in 3-Oxyrosindon (*Naphthosafran*ol) überführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3807–12. 24/11. [31/10.] 1906. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

L. Hugounenq, Über ein aus Fischrogen ausgesogenes Albumin; Vergleich mit dem Vitellin des Hühneries. Das vom Vf. aus Heringarogen dargestellte *Clupeovin* (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1062; C. **1904**. II. 132) liefert bei der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 außer Arginin, Histidin, Lysin noch Tyrosin, Leucin, Aminovaleriansäure, Alanin, Serin, Phenylalanin, Asparaginsäure. Glykokoll und Glutaminsäure konnten nicht nachgewiesen werden. Nach den Unters. vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 173; C. **1906**. I. 572) und von ABDERHALDEN u. HUNTER (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 505; C. **1906**. II. 1273) liefert das Hühner- dieselben Spaltprod. in vergleichbaren Mengenverhältnissen. — Hingegen liefert das Eiweiß vom Hühner-eierklar bei der Hydrolyse mehr Arginin (2,14%) als das Vitellin (1%); Histidin

scheint unter den Spaltungsprodd. des Ovalbumins nicht vorhanden zu sein, während bei dem Vitellin 2,2% gefunden wurden. Außerdem liefert das Ovalbumin N-haltige kristallisierte Verbb. mit C_{10} u. C_{11} (HUGOUNENQ u. GALIMARD C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 242; C. 1906. II. 688). (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 693—94. [5/11. 1906*].) RONA.

A. Kossel und H. Pringle, *Über Protamine und Histone*. Um die Anordnung der „Bausteine“ im Eiweiß zu studieren, sind die einfacher zusammengesetzten Eiweißkörper, die Protamine, dann die Histone besonders geeignet. Zu den in diese Richtung fallenden Unterss. diene zunächst das *Clupein*, das wie das Salmin und Scombrin %, des gesamten N in Form von Arginin enthält, der Rest ist als Alanin, Serin, Aminovaleriansäure oder Prolin vorhanden, die aber nicht gleichzeitig nebeneinander auftreten, sondern jedes der erwähnten Protamine enthält 2 oder 3 derselben neben dem Arginin. Die *Protone*, als nächste hydrolytische Zersetzungsprodd. aus dem Clupein hervorgegangen, enthalten ebenfalls %, des N in Form von Arginin. Da das Arginin 4 Atome N enthält, so ist im Proton und im Protamin auf je 2 Argininmoleküle 1 Mol. einer Monoaminosäure enthalten. Nach den heutigen Anschauungen über die Verkettung der Gruppen sind in dem Protamin „Diarginid“ (Diarginy) oder „Polyarginid“-Gruppen anzunehmen, während die Anordnung der Monoaminosäuren eine symmetrische (nach dem Schema $aa'b'aa'b'aa'b'$) oder eine unsymmetrische (nach dem Schema $aaaaa'b'b'b'$) sein kann, (wobei mit a die Arginingruppen, mit b die Monoaminosäuren bezeichnet sind). Die Molekulargewichtsbest., die GOTO an Clupeon ausgeführt hat (im Mittel 419,2 nach der Siede-, 423,7 nach der Gefrieremethode) stimmen gut mit dem nach symmetrischem Typus $aa'b$ (oder aba , baa) berechneten Mol.-Gew. überein. Die Tatsache, daß das bei der Einw. von HNO_3 auf das Protongemisch entstandene „Desamidoprotein“, das bei der Hydrolyse durch Säuren direkt Ornithin abspaltet, läßt sich am ehesten durch die Annahme des Typus $aa'b$ oder aba für eine im Protongemisch enthaltene Substanz (z. B. Diarginylvalin oder Arginylvalylarginin) schwerer durch die des Typus baa (z. B. Valylarginylarginin) erklären. — Vf. konnten ferner aus den Histonen durch Pepsinverdauung einen Körper, das „Histozepton“ abspalten, das sich durch eine geringere Menge und Mannigfaltigkeit der Monoaminogruppen und durch das Überwiegen des Arginins und Lysins auszeichnet.

Spezieller Teil. 1. Über das Scombrin (von A. Kossel). 23 g lufttrockenes Scombrinsulfat wurde mit 75 g konz. H_2SO_4 und 150 ccm W. 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Verteilung des N unter den Spaltungsprodd. geschah nach Ztschr. f. physiol. Chemie 41407; C. 1904. II. 132. In Prozenten des Gesamt-N wurden gefunden in der Argininfraktion 88,8, im A. unl. Teil 6,8, im A. l. Teil 3,8; nachweisbarer Verlust ist 0,6. (Die entsprechenden Zahlen für Salmin sind besw. 89,2, 4,9, 4,3, und 1,6). Der in A. l. Teil ist auf Prolin, der in A. unl. zum Teil auf Alanin zu beziehen. Das Alanin enthielt eine kohlenstoffreichere Beimengung. 2. Beitrag zur Kenntnis der Protone (von Harold Pringle). Vf. bezweckte, das Verhältnis der Protamine zu den Protonen, durch Feststellung der Zus. der letzteren, klarzulegen. — Der Arginin-N im *Clupein* beträgt in drei Best. 89,1%, 88,7%, 87,9% des Gesamt-N; im *Clupeon* 88,12%. Zur Reinigung des Protons wurde dies in Eg. gel., die Lsg. mit überschüssiger alkoh. Pikrinsäure gefällt und der Nd. mit wss. H_2SO_4 zersetzt. (Näheres cf. Original.)

3. Über das Histon (von A. Kossel). *Darst. des Histozeptons*. 80 g Histon aus Kalbthymus wurden mit 1 g käuflichem Pepsin und 1500 ccm 0,8%iger HCl 10 Tage bei Bruttemperatur digeriert, die Lsg. nach Neutralisation und Filtration mit Natriumpikrat gefällt, mit A. geschüttelt. Der abgesaugte Nd. wird mittels Ä. und H_2SO_4 von der Pikrinsäure befreit, und das Sulfat des Histozeptons durch A.

gefällt. Ein anderes Präparat wurde nach Entfernen der H_2SO_4 durch das Silberbarytverf. niedergeschlagen. Aus 80 g Histon wurden 16,5 g Histozeptonsulfat gewonnen. Zur Gewinnung des in Lsg. gebliebenen Histozeptonrestes wurde das von Pikrinsäure befreite, bei neutraler Rk. eingedampfte Filtrat mit Zinksulfat gesättigt, der Nd. nach Entfernung des Zinks und der H_2SO_4 mit A. gefällt. — Das Sulfat des Histozeptons ist ll. in W., die Lsg. reagiert sauer, gibt mit Ferrocyankalium keinen Nd. Auch Kupfersulfat ruft keine Fällung hervor. Enthält 14,09 % H_2SO_4 , 17,16 % N (19,98 % für die schwefelsäurefreie Substanz), ungefähr 0,1 % Asche. Das Pikrat ist im h. W. l., fällt beim Erkalten in öligen Tropfen aus; Ggw. von NaCl vermehrt die Löslichkeit. — Lsg. des Sulfats gibt die MILLONsche und die Biuretrk., nicht die Glyoxylsäurerk., keine Schwefelbleir. Beim anhaltenen Kochen mit Säuren entstehen keine Huminsubstanzen, und es wird kein NH_3 abgespalten. Liefert bei der Kalischmelze nur äußerst geringe Spuren von Indol. Bei der *quantitativen Spaltung des Histozeptons* benutzten Vf. zur Trennung von Arginin und Histidin das Ag-Verf. (bezüglich der Modifikationen cf. Original). In Prozenten des Gesamt-N wurden folgende Werte gefunden. Histidinfraktion (direkte N-Best.) 3,6 und 3,7; Histidin als Pikrolonat gewogen 4,0; Argininfraktion (direkte N-Best.) 23,9 und 27,2; Arginin als Pikrolonat gewogen 25,8, Lysin als Pikrat 11,3 und 17,3; durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar 26,9 und 27,7, Tyrosin 0,9 und 1,2. — Gewichts-% der Spaltungsprodd. waren: Histidin 2,7 u. 3,2; Arginin 14,9 und 16,0; Lysin 11,8 und 18,1; Tyrosin 2,3 und 2,9. — Neben Histozepton entstehen noch andere peptonartige Stoffe bei der Pepsinverdauung des Histons. Eine die MILLONsche- und Biuretrk., nicht aber die Glyoxylrk. gebende in w. Methylalkohol l., in A. unl. und bei der Säurespaltung kein NH_3 liefernde Substanz, die in neutraler Lsg. keine Fällung mit Natriumpikrat gab, enthielt bedeutend weniger Arginin und mehr Monoaminosäuren als das Histozepton. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 301–21. 23/11. 1906. Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

T. Krasnosselsky, Einige Bemerkungen über das Histozepton. Vf. stellte Unters. über die Verbreitung des *Histozeptons* (siehe vorstehendes Referat) in den Organismen an, zu welchem Zwecke das zu untersuchende Organ mit 1–2% ig. H_2SO_4 extrahiert, die Fl. durch ein Tuch koliert und mit der dreifachen Menge A. ausgefällt wurde. Der abfiltrierte, mit A. und Ä gewaschene Nd. wird 4–6 Tage der Einwirkg. von Pepsin-HCl überlassen. Aus dem Verdauungsprod. wurde nach Neutralisation das Histozepton durch Zusatz von Natriumpikrat bei Ggw. von Ä. im Schütteltrichter ausgefällt, das Pikrat durch Ä. bei Ggw. von H_2SO_4 von der Pikrinsäure befreit. Das so gewonnene Sulfat durch Fällen mit A. und Lösen in W. oder mittels des Silberbarytverfahrens gereinigt. Das aus den Testikeln des Kabeljau gewonnene Histozeptonsulfat enthielt 14,06% H_2SO_4 und 16,78% N; das aus der Milz gewonnene 13,97% H_2SO_4 und 16,87% N-Gehalt. Für das freie Histozepton daraus berechnet: 19,5% bzw. 19,7%. Auch in Leber, Lymphdrüsen, Darmschleimhaut konnte das Histozepton nachgewiesen werden, nicht hingegen im roten Knochenmark. Ausbeute am reichsten aus der Milz, am geringsten aus der Leber. — In einer Reihe pflanzlicher Eiweißkörper, namentlich in solchen aus ruhenden Samen, konnte kein Histozepton nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 322–23. 23/11. [7/9.] 1906. Heidelberg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Thomas Osborne und Isaak F. Harris, Über die Löslichkeit des Globulins in Salslösungen. (Z. f. anal. Ch. 45. 733–41. — C. 1905. II. 832.) BLOCH.

H. Stendel, Die Zusammensetzung der Nucleinsäure aus Thymus und aus Heringsmilch. Die vom Vf. angegebene Salpetersäurespaltung der Nucleinsäure

(Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 425; C. 1906. II. 1068) — man arbeitet am besten bei niedriger Temperatur und überläßt die Fl. mindestens 8—14 Tage zur Krystallisation sich selbst — lieferte aus 100 g lufttrockenem nucleinsäurem Kupfer 17,5 bis 18,5 g Nitrate, woraus nach bekannten Methoden 5,3 g Guanin und 6,28 g Adenin, entsprechend einer N-Menge von 2,461 g, resp. 3,266 g sich isolieren ließen. In % des Gesamt-N (8,5%) entfallen demnach auf Guanin 28,95%, auf Adenin 38,42%. Nimmt man für Cytosin und Thymin die Zahlen aus Schwefelsäurespaltung hinzu (11,47%, resp. 13,11%, Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 402; C. 1905. I. 544), so erhält man 91,95% des Gesamt-N wieder, es besteht also offenbar der stickstoffhaltige Teil des Moleküls der Nucleinsäure lediglich aus diesen vier Körpern. In der Formel der Nucleinsäure müssen dementsprechend 15 N-Atome angenommen werden: $C_{40}H_{58}Cu_2N_{15}O_{36}P_4$, was auch mit den gefundenen N-Werten besser stimmt, als die früher gebräuchliche Formel. — Die Voraussetzung, daß aus der Nucleinsäure je ein Molekül Guanin, Adenin, Cytosin und Thymin hervorgehen, stimmt mit den experimentell gefundenen Werten gut überein, so daß angenommen werden muß, daß die vier N-haltigen Komponenten der Nucleinsäure und nur diese vier im molekularen Verhältnis in der Säure vorkommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 406—9. 23/11. [6/10.] 1906. Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Physiologische Chemie.

M. Greshoff, *Die Verbreitung des Cyanwasserstoffs im Pflanzenreich*. Nach einer Besprechung der heute üblichen Methoden der Unters. von Pflanzen auf HCN und der Hypothesen über die B. der HCN gibt Vf. zu der früheren Tabelle der HCN-haltigen Pflanzen (Arch. der Pharm. 244. 397; C. 1906. II. 1571) eine weitere, die er nach der Literatur seit dem Jahre 1803 zusammengestellt hat, und in der 71 Phanerogamen und 4 Pilze, dabei 16 mit Acetoncyanwasserstoff und 38 mit Benzaldehydcyanwasserstoff in alphabetischer Ordnung Platz gefunden haben. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1030—42. 29/9. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) LEIMBACH.

Labasse, *Die Pfeilgifte des oberen Orinoko. Ihre Darstellung und Zusammensetzung*. Die an Ort und Stelle von Albert Gaillard de Tiremois angestellten Nachforschungen ergaben, daß am oberen Orinoko zwei Sorten von Pfeilgift vorkommen, ein schwaches und ein starkes *Curare*. Ersteres wird aus der Rinde von *Strychnos Gubleri*, letzteres aus der Rinde von *Strychnos toxifera* gewonnen. Beiden Curarearten wird das Extrakt der Blätter einer *Anthurium*-art zugesetzt. Der Wert des Curare wird vom Darsteller u. Käufer durch Vers. an einem kleinen Frosch festgestellt. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 287—93. Juni 1906. Angers. École de méd. et pharm.) DÜSTERBEHN.

Alberto Aggazzotti, *Ist ein Zusammenhang zwischen der wahren und der potentiellen Reaktion des Blutes bei normalem Druck und in verdünnter Luft vorhanden?* In einer früheren Arbeit (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 474; C. 1906. II. 1728) teilte Vf. mit, daß sowohl die wahre wie auch die potentielle Alkalität während der Luftverdünnung abnehmen. In der vorliegenden wird gezeigt, daß dieselben Modifikationen, die man in der wahren Alkalität beobachtet auch in der potentiellen bestehen, und daß, wenn auch die titrimetrische Methode nicht zur Best. der wahren Rk. einer Fl. benutzt werden kann, sie die Änderungen, die in der Rk. dieser Fl. vor sich gehen, genügend gut anzeigt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 526—28. 21/10. 1906. Turin. Physiolog. Lab.) RONA.

J. König, *Die hauptsächlichsten Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung für die Ernährung des Menschen*. (Nach einem für den Ier Congrès d'hygiène alimentaire et de l'alimentation de l'homme in Paris am 22—27/10. 1906 erstatteten Bericht.) Zusammenfassende Darst. des augenblicklichen Standes der Ernährungslehre und ihrer praktischen Nutzenanwendung auf den Menschen. (Z. f. Unterr. Nahr.-Genuß. 12. 577—88. 15/11. 1906) RONA.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 6. Mitteilung. *Eiweiß- und Kohlehydratverdauung im Magen-darmkanal*. Indem bezüglich der Methodik und des reichen Tatsachenmaterials auf das ausführliche Original verwiesen werden muß, können hier nur die wichtigsten Resultate der Arbeit mitgeteilt werden. Was die Verdauungsintensität im Magen-darmkanal bei der Eiweiß-Kohlehydratnahrung anlangt, so verteilt sich dieselbe nach den einzelnen Abschnitten wie folgt: die Magenverdauung beträgt ungefähr $\frac{1}{3}$ der eingeführten Trockensubstanz, der Verdauungsgrad im Duodenum = $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$, im Jejunum = $\frac{1}{10}$, im oberen Ileum = $\frac{1}{12}$, im unteren Ileum = $\frac{1}{30}$. Für die einzelnen Bestandteile ist die Verdauungsintensität sehr verschieden. Die Eiweißverdauung beträgt im Magen $\frac{2}{3}$ der gegebenen Menge, im Duodenum $\frac{1}{10}$, im Jejunum $\frac{1}{6}$, im oberen Ileum $\frac{1}{12}$; im unteren Ileum findet (bei Brotnahrung) keine Eiweißverdauung statt. Während im Magen u. in den obersten Darmabschnitten die Albumosenmenge viel größer ist als die der Peptone samt Restkörper (Aminosäuren u. phosphorwolframsäure l. Peptide) ist in den distalen Darmabschnitten das Verhältnis umgekehrt. Die Kohlehydratverdauung beträgt im Magen ca. $\frac{1}{4}$ der eingeführten Kohlehydratmenge, im Duodenum $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$, im Jejunum $\frac{1}{10}$, im oberen Ileum $\frac{1}{12}$, im unteren Ileum $\frac{1}{30}$. — Die Resorptionsverhältnisse gestalten sich in folgender Weise: im Magen findet keine Resorption von Eiweiß statt; der Resorptionsgrad im Duodenum beträgt $\frac{1}{6}$, im Jejunum $\frac{1}{3}$, im oberen Ileum $\frac{2}{10}$, im unteren $\frac{1}{4}$. — Die Eiweißresorption im Duodenum beträgt $\frac{1}{6}$ des Gesamteiweißes, im Jejunum $\frac{1}{3}$, im oberen Ileum $\frac{1}{4}$, im unteren $\frac{2}{7}$. Die Resorption der Kohlehydrate beträgt im Duodenum $\frac{1}{4}$ der Gesamtkohlehydrate, im Jejunum $\frac{1}{7}$, im oberen Ileum $\frac{2}{10}$, im unteren $\frac{1}{4}$. Während im Magen die Zuckermenge gegenüber der Dextrinmenge bedeutend zurücktritt, wird sie im Duodenum und Ileum der letzteren gleich, und übertrifft im Ileum die Dextrinmenge sogar. — Als den Konzentrationsgrad für die Resorption der Nährstoffe fanden Vff. folgende Werte: die Trockensubstanz wird im Duodenum in 10,6%, im Jejunum in 10,4%, im oberen Ileum 8%, im unteren in 8,2% Konzentration resorbiert. Der Konzentrationsgrad für Stickstoffsubstanz beträgt im Duodenum 2,21% (= 0,35% N), im Jejunum 1,71% (= 0,27% N), im oberen Ileum 1,31% (= 0,28% N), im unteren 3% (= 0,48% N). Die Kohlehydrate kommen in folgendem Konzentrationen zur Resorption: im Duodenum 4,84%, im Jejunum in 4,63%, im oberen Ileum in 4,02%, im unteren 0,8% Konzentration. Die Resorptionsintensität (ausgedrückt durch die Menge der in der Zeiteinheit pro ccm Schleimhautoberfläche resorbierten Nährstoffe) hat ihr Maximum im Duodenum, gegen das distale Darmende hin nimmt sie progressiv an Größe ab; die Verdauungsintensität, gemessen durch die in der Zeiteinheit pro ccm Schleimhautoberfläche verdaute Nährstoffmenge, nimmt auch gegen das distale Darmende hin konstant ab. — Die Menge der während der Verdauung abgesonderten Verdauungssäfte war bei dem Magensaft im Mittel 307 ccm (217—450 ccm); diese scheint der Menge der eingeführten Nahrung gewissermaßen proportional zu sein. Die auf 200 g Brot abgesonderte Gallenmenge beträgt bei Pylorusfistelhunden im Mittel 54,6 g, beim Duodenalfistelhund 132 g; die Pankreassaftmenge ist bei Pylorusfistelhunden 58,2 g, beim Duodenalfistelhund 140 g. — Im Jejunum und im oberen Ileum findet keine nachweisbare Säfteresorption statt; im unterem Ileum be-

trägt dieselbe 50%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 323—96. 23/11. 1906. [1/10.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. Kaiserl. Inst. f. exper. Medizin.) ROMA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Organismus*. 5. Mitteilung. *Ein Resorptionshund und Resorptionsversuche*. Das Verf., das Vf. zum Studium der Resorptionserscheinungen im Darmkanal ausgearbeitet hat, beruht auf dem Auffangen des aus einer Fistel gewonnenen Saftes nach Einführung von 0,8%iger NaCl-Lsg. von 38° in den Darm durch eine zweite 1½ m höher, 3—4 cm von der Einmündungsstelle des zweiten Ductus pancreaticus liegenden Fistelöffnung. Vers. mit dem „Magenfistelhund“ des Vfs. zeigten, daß die im Magen gebildeten Verdauungsprodd. ganz rasch durch den Dünndarm resorbiert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 324—27. 23/11. 1906. [1/10.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. Kaiserl. Inst. für exper. Medizin.) ROMA.

Alexandre Hébert, *Über die Giftigkeit einiger seltenen Erden; ihre Wirkung auf verschiedene Fermente*. Vf. dehnte seine Unterss. auf Thoriumsulfat, $\text{ThSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Ceriumsulfat, $\text{CeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Lanthansulfat, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und Zirkoniumsulfat, $4\text{SO}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, aus. In Dosen von 8—160 mg pro kg Meerschweinchen und 40 mg pro Frosch subcutan injiziert, war keinerlei Wrkg. nachweisbar. In Legg. von 0,5 g pro l der erwähnten Sulfate starben Elritzen (*Cyprinus phoxinus*) ab. Die Giftigkeit der Salze ist in absteigender Reihe: Zirkonium, Thorium, Cerium, Lanthan. Legg. von 5‰ an erwiesen sich auch giftig gegen verschiedene Pflanzen. — Während Thorium- und Zirkoniumsulfat auf niedere Organismen, wie Bierhefe, Diastase, Emulsin, in Dosen von 0,5—1 g pro l an schädlich wirken, scheinen Cerium- und Lanthansulfat selbst in Dosen von 5—10 g pro l keine nachweisbare Wrkg. zu haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 690—93. [5/11.* 1906.]) ROMA.

C. Lehmann, *Nochmals zur Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper*. Entgegen den Einwänden von O. KELLNER (PFLÜGERS Arch. 113. 480; C. 1906. II. 896) hebt Vf. nochmals hervor, daß seine Mitteilung über die Wrkg. des Asparagins (PFLÜGERS Arch. 112. 339; C. 1906. II. 339) es unzweifelhaft festgestellt habe, daß nach gleichmäßig steigenden Zulagen des Asparagins in Hüllen der N-Umsatz erheblich weniger vergrößert ist, die N-Ausscheidung sehr viel träger den Zulagen folgt als bei freiem Asparagin, daß ferner die Steigerung des N-Umsatzes durch verdautes Blutalbumin auf die Einheit N annähernd die gleiche war wie bei dem eingehülsten Asparagin. (PFLÜGERS Arch. 115. 448—51. 16/11. 1906.) ROMA.

W. Völitz, *Erwiderung auf die von O. Kellner an meiner Arbeit: „Über das Verhalten einiger Amidsubstanzen allein und im Gemisch im Stoffwechsel der Carnivoren“ geübte Kritik*. Vf. weist die Kritik KELLNERS (vgl. PFLÜGERS Arch. 113. 484; C. 1906. II. 896) gegen die erwähnte Arbeit (PFLÜGERS Arch. 112. 413; C. 1906. II. 142) zurück. (PFLÜGERS Arch. 115. 452—55. 16/11. 1906.) ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

K. Saito, *Mikrobiologische Studien über die Soyabereitung*. Bei der letzteren spielen verschiedene Mikroorganismen, jeder für sich, ihre eigene Rolle. Von den fundamentalen Abänderungen der Rohmaterialien sind die Versuckerung der Stärke, Zers. des Eiweißes, Säureproduktion (Milchsäuregärung) u. die Alkoholbildung durch die Unterss. des Vfs. klargelegt worden. Die Ansicht NISHIMURAS, der die Ggw.

von Bakterien in der Soyamaische leugnet, hat Vf. widerlegt, denn die beiden von ihm isolierten Bakterienarten können auch eine hochkonzentrierte NaCl-Lsg. vertragen. Es ist noch nicht festgestellt, ob das eigentliche Aroma des Soya mit der Alkoholbildung in irgend einer Beziehung steht; auch die Ermittlungen über eine etwaige Anwendbarkeit der vom Vf. isolierten, bei der Gärung wesentlich einwirkenden Mikroben zur Beschleunigung der Maischereifung und Verbesserung der Handelsartikel sind noch nicht abgeschlossen. Von den Ergebnissen der Unters., die die Arbeit mitteilt, seien speziell folgende hier angeführt.

Bei der Verzuckerung der Stärke und der Spaltung des Eiweißes in den Rohmaterialien, Soyabohnen und Weizen, spielt der *Aspergillus Oryzae* eine unentbehrliche Rolle. Von den Enzymen, die dieser Pilz ausscheidet, bleiben die Diastase und Invertase auch beim Zusatz von 20% NaCl noch in Tätigkeit. — Unter den verwerflichen Schimmelpilzen kommen 2 Phycomycetenarten, *Rhizopus japonicus* var. *angulosporus* u. *Tieghemella hyalospora*, im Koji vor. Von den in der Maische (Moromi) angetroffenen Hefen wurde als Alkoholbildnerin eine neue Art, *Saccharomyces Soya*, beschrieben; sie vergärt nicht Saccharose, während sie in ihrem Zelleninhalte Invertase ausgebildet hat. Die Plasmolyse dieser Hefe wird in 20%iger NaCl-Lsg. schnell ausgeglichen. Aus der Kahlhaut, die auf der vergorenen Fl. sich entwickelt, ließen sich 3 Sproßpilze isolieren: *Saccharomyces farinosus*, *Mycoderma* sp. u. *Soyakahlhefe*. In der Maische kommen zwei bisher unbekannte Bakterienarten vor, *Bacterium Soya* und *Sarcina Hamaguchiae*, die sich in 17%iger Salzlsg. entwickeln können; sie gehören den Milchsäurebildnern an.

Ein anderes Präparat, das aus Soyabohnen bereitet u. „*Tamari*“ genannt wird, enthielt den *Asperg. Oryzae* nicht, wohl aber den *Rhizopus Tamari* nov. spec., *Asperg. glaucus* Link, *Asperg. Rhemii* Zukal (?), *Circinella mucoroides* nov. spec. Der *Rhizopus Tamari* vergärt Inulin und Melibiose nicht, dagegen tut es die *Rhizopus*-art aus Soyakoji. Beide Arten vermögen keine Lactose zu vergären. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 20—26. 8/9. 101—9. 29/9. 152—61. 27/10. 1906. Tokio. Pflanzenphysiol. Lab. d. botan. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Agathe von Adelloff, *Zur Frage der Bereitung von Trockenkulturen*. Bei der Butterbereitung handelt es sich um die Frage, welche Art von Säureentwicklern beim Säuern von Rahm zu benutzen ist, eine fl. Kultur oder eine Trockenkultur? Letztere verdient in mancher Hinsicht den Vorzug vor der ersteren. Vf. hat die Bereitung solcher Trockenkulturen von 7 Arten Milchsäurebakterien studiert, unter Verwendung von MgO, Gips, Milchzucker, Kartoffel- und Getreidemehl. Die unl. Trockenstoffe, Gips und Kartoffelmehl, übertrugen den ihnen eigenen spezifischen Geruch u. Geschmack auf die Milch und riefen dadurch Qualitäten, die sich erst beim weiteren Überimpfen verloren, hervor. MgO wirkte als ein die S. neutralisierender Stoff und erwies sich für vorliegenden Zweck als ungeeignet. Milchrucker äußerte sich nur durch den schwächer sauren Geschmack der Milch, gab aber ein festes Koagulum. Zur Bereitung einer Trockenkultur eignet sich daher eine Milchkultur, die eine gute Auswahl von Milchsäurebacillen enthält, und ein steriler, indifferenten und l. Trockenstoff, der bei absoluter bakteriologischer Reinheit der Milchkultur hinzugefügt wird. (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 2. 489—92. Nov. 1906. Dorpat. Milchw. Abtlg. Bakter. Stat. d. Veterinärinst.) PROSKAUER.

Hans Pringaheim, *Über die Bildung von Fuselöl bei Acetondauerhefegärung*. E. BUCHNER und J. MEISENHEIMER konnten zeigen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3201; C. 1906. II. 1449), daß bei der selfreien Gärung mit Preßsaft nur äußerst geringe Mengen von Fuselöl entstehen, und weisen darauf hin, daß — da es dem frischen Preßsaft an Leucinen fehlt — die weitere Prüfung

dieser Resultate bei Zusatz von Leucin geschehen müßte. — Bereits vor Veröffentlichung dieser Mitteilung hat Vf. diese Prüfung mit Acetondauerhefe ausgeführt und ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß bei der Vergärung von Rohrzucker durch abgetötete Hefe keine faßbaren Mengen von Fuselöl gebildet werden, gleichgültig, ob man den Zucker in Abwesenheit oder in Ggw. verschiedener Konzentrationen von Leucin zur Vergärung bringt. Zur Best. des Fuselöles bediente sich Vf. der Methode von BECKMANN (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 143; C. 1905. II. 790); die Verss. wurden unter sterilen Bedingungen ausgeführt, die Abwesenheit von Fremdorganismen nach der Gärung mkr. kontrolliert und die Abwesenheit lebender Hefezellen durch Abimpfen auf Most festgestellt. Wie die mitgeteilte Tabelle zeigt, besteht eine Hinderung der Vergärung von Rohrzucker durch Dauerhefe bei wachsender Leucinkonzentration. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3713—15. 10/11. [25/10.] 1906. Göttingen. Landw.-bakteriol. Inst. d. Univ.) BONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Perrier, *Über die Gegenwart von Formol (Methanal) in gewissen Nahrungsmitteln.* Gegen das vom Vf. vorgeschlagene Verf. zur Darst. steriler Apfelmöste (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 324; C. 1905. I. 759.) ist der Einwand erhoben worden, daß ein solcher Most Formol enthalte. Nach der TRILLATSchen Methode (Kondensation mit Dimethylanilin und Oxydation des entstandenen Prod.), deren Empfindlichkeitsgrenze bei $\frac{1}{100000}$ liegt, ließ sich Formaldehyd in dem Most nicht nachweisen, dagegen ergaben die Bestat. nach dem Verf. von VOISENET (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 33. 1198; C. 1906. I. 90) einen Formolgehalt von 0,25 mg im Mittel pro 100 g Most. Da nach den Ministerialerlassen in den Nahrungsmitteln nicht die geringste Menge Formaldehyd enthalten sein darf, so müßten, erwie Vf. ausführt, auch die geräucherten Fleischwaren, in denen sich nach dem Verf. von VOISENET ebenfalls Formaldehyd nachweisen läßt, verboten werden. Es fanden sich in 100 g Siedewurstchen 0,4—2,5, in Schinken 0,03—1,2, in Leberwurst 0,4—2,6, in Mettwurst 0,04—0,6, in Schweinebrust 0,5—2,1, in Bückling 0,3—2,0 mg Formaldehyd. Es ist daher wünschenswert, daß hinsichtlich des V. von Formaldehyd in Nahrungsmitteln eine Maximalgrenze eingeführt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 600—3. [22/10*. 1906.]) DÜSTERBEHN.

August Hesse, *Über Herstellung haltbarer Butter mittels Wasserstoffsuperoxyd.* (Vorläufige Mitteilung.) Vorverss. zeigen, daß aus buddisiertem (mit Wasserstoffsuperoxyd versetztem) Rahm hergestellte Butter wesentlich haltbarer ist, ohne an Qualität zu verlieren. (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 2. 487—89. Nov. 1906. Güstrow.) FRANZ.

Armand Gautier, *Anwendung der die Wässerung charakterisierenden Regel: Summe von Alkohol + Säure auf die Weine von Persien.* Auf die Mitteilungen von O. LECOMTE (J. Pharm. Chim. [6] 24. 246; C. 1906. II. 1515) besugnehmend, führt Vf. aus, daß die Regel über die Summe von A. + S. entgegen der Meinung von LECOMTE auch auf die persischen Weine zutrefte. Diese Regel sage, daß bei allen Naturweinen, mit Ausnahme derjenigen aus Aramontrauben, die Summe von A. + S. den Wert 13 erreiche und in der Regel überschreite. Eine obere Grenze für diese Summe sei niemals festgesetzt worden. Übrigens seien auch bei süditalienischen, spanischen und selbst französischen Weinen für die Summe von A. + S. Werte von 17 und 18 beobachtet worden. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 403—4. 1/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

A. G. Stillwell, *Analysen von spanischem Pfeffer*. Vf. berichtet über Analysen verschiedener Sorten von spanischem Pfeffer, die nach den A. O. A. C.-Methoden ausgeführt wurden. Aus den Resultaten der Bestst., die an Material von authentischer Reinheit ausgeführt wurden, ergeben sich die folgenden Normalien:

1. Hochwertige (milde), nur aus der Fruchtschale bestehende Paprikasorten. Gesamtasche 7—8%; wasserlösliche Anteile 6—7%; in W. unl., aber in S. l. Anteile bis 1,25%; in S. unl. Anteile bis 0,30%; flüchtiges Extrakt bis 1,10%; nicht flüchtiges Extrakt 8—11,50%; Faser 15—16%.

2. Mittlere, etwas Samen enthaltende Qualitäten. Gesamtasche 6—7%; wasserlösliche Anteile 2—5,5%; in W. unl., aber in S. l. Anteile 1,5—3,5%; in S. unl. Anteile bis 1,00%; flüchtiges Extrakt bis 1,25%; nicht flüchtiges Extrakt 13—20%; Faser 14—22%.

3. Minderwertige Sorten, die praktisch nur aus Samen und Stengeln bestehen. Gesamtasche 9—13%; wasserlösliche Anteile 5—7%; in W. unl., aber in S. l. Anteile 2—4%; in S. unl. Anteile bis 2,5%; flüchtiges Extrakt 1—3%, nicht flüchtiges Extrakt 16—21%; Faser 18—22%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1603—5. Nov. 1906. New-York, STILLWELL Lab.).

ALEXANDER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Brissemoret und R. Combes, *Beitrag zur pharmakologischen Untersuchung einiger Asaronpflanzen*. Asaron kann als der physiologisch wirksame Bestandteil von *Asarum europaeum* und *Acorus calamus* betrachtet werden. Diese Pflanzen besitzen in frischem oder frisch getrocknetem Zustande brechenenerregende Eigenschaften. Das Asaron existiert in der Wurzel, im Rhizom, Blattstiel und in den Blättern der Haselwurz; im Rhizom, wo es am reichlichsten vertreten ist, findet es sich in den Ölzellen der Rinde und des Markes, sowie in den Zellen der Epidermis, Hypodermis und des Bastes. In *Asarum canadense* war Asaron auf mikrochemischem Wege nicht aufzufinden. In den trockenen Rhizomen von *Asarum europaeum* und *Acorus calamus* findet man nur vereinzelt Zellen, welche die Asaronrk. — Gelbfärbung durch konz. H_2SO_4 — geben. Das Asaron verschwindet also aus diesen Rhizomen beim Trocknen derselben. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 368—78. Juli 1906.)

DÜSTERBEHN.

Florence, *Bestimmung der Chinarinden*. I. Rasche annähernde Methode: 12 g fein pulverisierte Chinarinde übergießt man in einem Arzneiglase mit 120 g alkoholfreiem Ä., schüttelt durch, gibt 10 ccm 10%/ig. Natronlange hinzu, läßt etwa eine Stunde unter wiederholtem Schütteln stehen, setzt 10 ccm W. zu und filtriert die äth. Fl. durch Watte ab. Wenn nötig, schüttelt man das Filtrat zur weiteren Reinigung mit 20—30 ccm Kalkwasser kräftig durch. 100 g des event. gereinigten äth. Auszuges versetzt man mit 30 ccm W. und darauf aus einer Bürette tropfenweise mit einer äth. $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäurelg., erhalten durch Auflösen von 0,63 g krystallisierter Oxalsäure bei Bedarf in 100 ccm alkoholfreiem Ä., bis nach vorausgegangenem kräftigen Schütteln ein neuer Tropfen äth. Oxalsäurelg. in der überstehenden, klaren Fl. keine Trübung mehr hervorruft. Durch das Schütteln lösen sich die Oxalate der Chinaalkaloide, mit Ausnahme des Chininoxalats, in dem W. auf. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Oxalsäurelg. mit 0,035 erhält man annähernd das Gewicht der in 10 g Rinde enthaltenen Gesamtalkaloide. — Zur Best. des Chinins gießt man nach erfolgter Titration den Ä. ab, bringt die Oxalate auf ein tariertes Filter, wäscht sie aus, bis das Waschwasser durch Kalkwasser kaum mehr getrübt wird, trocknet und wägt. 1 g Chininoxalat = 0,878 g Chinin,

1,1816 g Chininsulfat + 7H₂O, 1,206 g Chininsulfat + 8H₂O. — Diese annähernde Methode genügt für Pharmakopöezwecke völlig.

II. Genaue Methode: Das anzuwendende Gewicht an Rinde richtet sich nach dem Alkaloidreichtum derselben. Man schüttelt das feine Rindenpulver in dem oben angegebenen Verhältnis kräftig mit 10%ig. Natronlauge durch, extrahiert die M. in einem geeigneten App. mit einem Gemisch aus 4 Tln. Ä. und 1 Tl. Chlf., bis in dem Lösungsmittel durch einen Tropfen äth. Oxalsäurelg. keine Trübung mehr entsteht, reinigt den Auszug 2—3 mal mit Kalkwasser, trennt die Fll., schüttelt die Kalkwasserschicht zweimal mit reinem Ä. aus und dunstet die äth. Auszüge in einem tarierten Kolben ein. — Zur Best. des Chinins nimmt man nach erfolgter Wägung die Gesamtalkaloide in reinem Ä. event. unter Zusatz von 20% alkohol-freiem Chlf. wieder auf, setzt 30 ccm gesättigter wss. Chininoxalatlg. hinzu und titriert wie oben angegeben mit äth. $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäurelg. Man gießt zuerst den Ä. durch ein tariertes Filter ab, bringt dann auch die Oxalate auf das Filter u. wäscht letztere so lange durch eine gesättigte wss. Chininoxalatlg. aus, bis die Waschl. durch Kalkwasser nicht stärker getrübt wird, als die zum Vergleich herangesogene wss. Chininoxalatlg., preßt das Filter samt Inhalt zwischen Filtrierpapier aus, wägt, trocknet bei 100° und wägt von neuem. Von dem letzteren Gewicht hat man zunächst für jedes Gramm der Differenz zwischen dem Gewicht des feuchten und trockenen Salzes 0,00069 g (Löslichkeit von Chininoxalat in 1 g W.) und sodann die Tara des Filters abzuziehen. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 365—68. Juli 1906. Lyon. Fak. d. Med. u. Pharm.)

DÜSTERBEHN.

B. Krull, *Eigenschaft von Adrenalin*. Ein Tropfen einer Adrenalinlg. 1 : 1000 gibt mit einem Tropfen CuSO₄-Lsg., Kirschchlorbeerwasser u. etwas Ammoniak eine rote unbeständige Färbung; wenn man aber statt des Ammoniaks ein Kryställchen NaHCO₃ zugibt, ein bleibendes Rot. Wärme wirkt störend. Kirschchlorbeerwasser und Alkali kann man auch durch Cyankalium ersetzen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1208—9. 17/11. [Nov.] 1906. Helder.)

LEIMBACH.

Analytische Chemie.

David W. Horn u. Sue A. Blake, *Variable Empfindlichkeit in der Colorimetrie*. III. (Forts. von Amer. Chem. J. 36. 195; C. 1906. II. 1218). Es wurden ammoniakalische Lsgg. von *Kupfersulfat* untersucht. Das Maximum der Empfindlichkeit ist sehr scharf ausgeprägt; es liegt bei einer Konzentration von 1 g-Atom Cu in 4996,1 l. In den konzentrierteren Lsgg. ruft eine Steigerung der Konzentration um 5% eine eben merkliche Farbänderung hervor. Etwa dasselbe Zahlenverhältnis war auch für NH₃-freie CuSO₄-Lsgg. gefunden worden (8%). Die Empfindlichkeit scheint daher nicht von dem Farbton, sondern nur von der Natur des Stoffes abhängig zu sein. Die schon früher ausgesprochene Gültigkeit des WEBERschen Gesetzes wird auch für Kupferammoniaklsgg. bestätigt. Nur in sehr verd., sehr schwach gefärbten Lsgg. zeigen sich Abweichungen. Diese Lsgg. sind nicht zur colorimetrischen Analyse geeignet. (Amer. Chem. J. 36. 516—21. Nov. [Juni] 1906. Chem. Lab. BRYN MAWR College.)

SACKUR.

W. L. Dubois, *Bestimmung der Salicylsäure in eingemachten Tomaten, Saucen etc.* Die Ätherextrakte vieler Nahrungsmittel enthalten Subst., welche die Farbrk. zwischen Salicylsäure und Ferrisalzen wesentlich beeinflussen. Es ist deshalb notwendig, dem Ätherextrakt die Salicylsäure durch ein Lösungsmittel zu entziehen, das andere vorhandene Substanzen nicht löst. Für diesen Zweck wird meist Petrol-

Äther verwendet. Vf. fand, daß Salicylsäure den gummösen, stark gefärbten Körpern, die durch Ä. aus vielen Nahrungsmitteln extrahiert werden, durch Lg. nur sehr schwer entzogen werden kann, so daß in manchen Fällen auch bei Zusatz reichlicher Mengen des Konservierungsmittels keine gute qualitative Probe erhalten werden konnte. Besonders das Ätherextrakt von Tomaten enthält Substanzen, welche die Farbrk. mit Ferrisalzen vollkommen maskieren. Vf. hat deshalb verschiedene Methoden für den Nachweis von Salicylsäure in Tomaten erprobt und erhielt nur bei Anwendung der folgenden Methode befriedigende Resultate.

50 g der zerquetschten Tomaten werden mit 50 ccm W. in eine 200 ccm-Flasche gebracht, mit NH_3 alkalisch gemacht, ca. 15 ccm Kalkmilch (200 g CaO auf 2000 ccm W.) zugesetzt, das Volumen mit W. vervollständigt und soviel als möglich abfiltriert. Gewöhnlich werden 160—170 ccm Filtrat erhalten. Das Filtrat wird mit HCl angesäuert und viermal mit je 75—100 ccm Ä. extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden zweimal mit je 25 ccm W. gewaschen, der Ä. langsam abdestilliert und die letzten 25 ccm spontan verdunsten gelassen. Der Rückstand wird in w. W. gelöst, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein aliquoter Teil der Lsg. mit einer normalen Salicylsäurelsg. verglichen. Die Färbung wird durch Zusatz einiger Tropfen einer 2%ig. Eisensalzlsg. hervorgerufen. Zur Aufnahme des Ätherextraktes hatte Verf. anfangs verd. A. benutzt, doch es zeigte sich, daß die Rk. durch die Ggw. größerer Mengen A. wesentlich beeinträchtigt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1906—19. Nov. 1906. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chem. Division of Foods.)

ALEXANDER.

R. Combes, Über eine neue Gruppe von Reaktionen des Lignins und der verholzten Membrane. Man bringt die Schnitte auf etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in Javellewasser, wäscht sie mit dest. W. aus, legt sie je nach der Dicke der Schnitte 12—14 Stunden in Bleiessig, wäscht sie wiederum mit dest. W. aus und behandelt sie 10—15 Minuten mit einer wss. H_2S -Lsg. Läßt man auf einen derartig präparierten Schnitt einen Tropfen konz. H_2SO_4 einwirken, so färben sich die verholzten Teile sofort prächtig rot. Diese Färbung ist um so beständiger, je weiter die Verholzung vorgeschritten ist. Die cuticularisierten und cutinisierten Teile des Schnittes färben sich nur dann, wenn sie Lignin enthalten. — Diese neue Rk. tritt nur bei verholzten Geweben ein, die noch nicht durch Oxydationsmittel umgewandelt worden sind. Hervorgerufen wird die Rk. allem Anschein nach durch das Hadromal selbst. Letzteres ist nach CZAPEK in der verholzten Membran hauptsächlich als Celluloseester enthalten, welcher durch die Einw. des Bleiessigs zers. werden dürfte, worauf das frei gewordene Hadromal mit dem Pb eine unl. Verb. eingeht. — Die gleiche rote Farbenrk. tritt ein, wenn der Bleiessig durch eine gesättigte Bleisucker- oder Bleinitratlsg. ersetzt wird.

Die erste Phase der Rk., die 12 stündige Einw. einer konz. Bleisalzlsg. auf die Schnitte, kann mit Vorteil durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen derselben mit der Bleisalzlsg. im Wasserbade ersetzt werden. An die Stelle des Bleisubacetats, -acetats oder -nitrats können auch Zinksulfat oder Zinkhydroxyd treten. Bei der Einw. der Blei- oder Zinksalze auf die verholzte Membran bildet sich eine in W. unl. Verb., die durch sd. Eg. langsam zersetzt wird. Cu-, Hg- u. Ba-Salze können die Bleisalze nicht ersetzen. Die B. eines unl. Sulfidn. ist zur Erzielung der Rk. nicht notwendig, vielmehr wirkt der H_2S hier lediglich als Reduktionsmittel. — Der Mechanismus der Rk. ist daher der folgende. Die Blei- oder Zinksalze verbinden sich mit einem Bestandteil der verholzten Membran, welcher sauren Charakter besitzt. Der H_2S zers. in gewissen Fällen diese Verb., in anderen Fällen, z. B. bei Anwendung eines Zinksalzes in Ggw. einer S., dagegen nicht; er wirkt aber auf die Verb. selbst oder die

sich bei der Zers. derselben bildenden Körper reduzierend. Die konz. H_2SO_4 erzeugt mit diesen Reduktionsprodd. eine lebhaft rote Färbung.

Die besten Resultate werden bei folgender Arbeitsweise erzielt. Die höchstens eine Stunde lang oder auch gar nicht mit Javellew. behandelten Schnitte erhitzt man, nachdem sie sorgfältig ausgewaschen worden sind, $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer Suspension von 1 g Zinkoxyd in 30 ccm W. im sd. Wasserbade, wäscht sie wiederum mit W. aus, legt sie 5 Minuten in frisch bereitetes, gesättigtes H_2S -W., spült sie rasch ab und behandelt sie mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 . Die rote Färbung, welche der mit Phloroglucin u. HCl erzeugten sehr ähnlich ist, schlägt im Gegensatz zu dieser in Orangerot und erst nach 8–10 Stunden in Braun um. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 293–96. Juni 470–74. Sept. 1906.). DÜSTERBEHN.

David L. Davoll, *Eine genaue technische Methode zur Analyse von Zuckerrüben*. Die gebräuchliche Heißwasserdigestionsmethode zur Analyse von Zuckerrüben wird in der folgenden Weise ausgeführt: 10–16 ccm Bleisubacetatlg. von 54,3 Brix werden in eine 201,2 ccm-Zuckerflasche gebracht und unter Zuhilfenahme eines Glasstabes 52,096 g Rübenschnitzel mit W. hineingespült. Das Volumen wird dann auf ca. 190 ccm gebracht, durch etwas Ä. der Schaum beseitigt und unter zeitweisem Rühren 30 Minuten lang auf 80° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird etwas W. zugesetzt, so daß nach 30 Minuten bis zur Marke aufgefüllt ist. Nun wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, noch vorhandener Schaum durch Ä. beseitigt, zur Marke aufgefüllt, gut gemischt, filtriert und das Filtrat polarisiert. Die Methode ist nicht vollkommen einwandfrei. Von einem Analytiker können nicht mehr als 125 Proben in 10 Stunden analysiert werden. Die Schwierigkeiten, welche die Methode bietet, beseitigt Vf. dadurch, daß er an Stelle der Flasche ein Becherglas anwendet u. die M. nicht auf ein bestimmtes Volumen, sondern auf ein bestimmtes Gewicht, u. zwar auf 209,2 g bringt. Nach der vom Vf. modifizierten Methode können im Verlauf von 10 Stunden 600–700 Analysen von einem Chemiker, einem Assistenten und einem Aufwärter ausgeführt werden.

Die Digestionsbecher werden in der folgenden Weise vorbereitet. Ungefähr 200 Stück 300 ccm-Becher aus Jenaer Glas werden eines nach dem anderen auf die Wage gestellt und das schwerste herausgesucht. Dieser Becher wird mit einem beiderseitig zugeschmolzenen Glasrohr von 5 mm Durchmesser und geeigneter Länge versehen, an dessen einem Ende mit Kupferdraht eine Kautschukkappe befestigt ist. Dieses Rohr dient als Rührer. Der schwerste Becher mit dem dazugehörigen Rührer wird genau gewogen und das Gewicht als Norm genommen, auf die das Gewicht aller anderen Becher mit den dazugehörigen Rührern gebracht wird. Bei den leichteren Bechergläsern wird zu diesem Zwecke in das als Rührer dienende Rohr vor dem Zuschmelzen eine entsprechende Menge Quecksilber gebracht. Die Bechergläser u. die dazu gehörigen Rührer werden dann mit aufeinander folgenden Nummern versehen.

Die Proben werden folgendermaßen behandelt: Nachdem der gewogene Brei in das Becherglas gebracht worden ist, werden die Reste aus der Wägeschale mittels einer Überlaufpipette, die aus einem gläsernen Kühlermantel leicht hergestellt werden kann, in das Becherglas gespült. Die Wassermenge ist so bemessen, das nach halbstündigem Digerieren bei 80° u. Abkühlen 4–5 Tropfen genügen, um das Gewicht der M. auf 209,2 g zu bringen. Bei der Größe des Bades, das angewendet werden muß, ist die Verdunstung während des Digerierens sehr gleichmäßig. Es sind zwei Bäder notwendig, eins zum Digerieren und das andere zum Kühlen. Sie sind so eingerichtet, daß sie 50 Becher auf einmal aufnehmen können. Nachdem nach dem Digerieren und Kühlen das Gewicht der M. auf 209,2 g + der Tara von Becher und Rührer gebracht worden ist, wird filtriert und das Filtrat in der üb-

lichen Weise polarisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1606—11. Nov. [10/3.] 1906. Caro. Michigan. Vortrag auf dem 6. Kongress für angew. Chemie Rom, April 1906).
ALEXANDER.

F. Weehuizen, *Über Farbreaktionen von Kohlehydraten mit Indol und Skatol*. In Erweiterung der Arbeiten von ROHDE (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 161; C. 1905. I. 1657) und anderen über die Farbrkk., die Eiweiß, Indol und Skatol mit aromatischen Aldehyden und Nitriten geben und einer Anregung STEENSMAS folgend, hat Vf. gefunden, daß Glucose, Milchwasser, Rohrzucker, Stärkemehl u. Cellulose mit Skatol eine schöne, violette beständige Färbung, mit Indol eine braunrote liefern, wenn man sie zugleich mit starker HCl erwärmt. Die Skatolrk. war noch in Lag. 1 : 300000 wahrnehmbar. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1209—10. 17/11. [Aug.] 1906. Samarang.)
LEIMBACH.

Eug. Collin, *Mikroskopische Untersuchung der Mehle und Nachweis von Reis im Weizenmehl*. (Vgl. COLLIN, J. Pharm. Chim. [6] 23. 561; C. 1906. II. 267 u. GASTINE, C. r. de l'Acad. des sciences 142. 1207; C. 1906. II. 280.) Die besten Resultate erhielt Vf. mit dem Verf. von ARPIN. Aus 33,33 g des betreffenden Mehles und 17 g W. verfertigt man einen Teig, den man unter einem dünnen Wasserstrahl u. über einem Sieb, Nr. 120, knetet, um das Gluten zu entfernen. Das Waschw., welches die Stärke mit sich führt, gibt man in ein konisches Gefäß; nach 12-stündigem Stehen hat sich ein stärkehaltiger Nd. gebildet, welcher aus 3 Schichten besteht. Die obere, weiße, lockere Schicht besteht fast vollständig aus den kleinen u. mittleren Stärkekörnern. In der mittleren, schleimigen, weißlich bis gelblichgrauen Schicht finden sich neben Stärkekörnern von mittlerer Größe ziemlich die Gesamtmenge der Cellulose der Kleie, sowie Eiweiß- u. Embryobruchstücke. Die untere, sehr weiße Schicht besteht fast ausschließlich aus großen Stärkekörnern. Die Hauptmenge der für den Reis charakteristischen zus. Stärkekörner befindet sich in der mittleren Schicht, während der schwerere Grieß am Boden liegt. In diesen beiden Schichten ist die Reistärke u. Mk. leicht nachzuweisen. Benutzt man ein Sieb Nr. 250, so bleiben die großen zus. Stärkekörner und der Grieß des Reises, sowie die Hauptmenge der Kleiebestandteile auf demselben zurück u. können direkt in etwas W. verteilt u. Mk. untersucht werden.

Schwieriger ist nach diesem Verf. die quantitative Best. des Reismehlgehaltes. Hierzu sind vergleichende Unters. von Mehlen mit bekanntem Reisgehalt notwendig. — Die Ggw. von zus. Stärkekörnern in einem Weizenmehl ist noch kein absolut sicherer Beweis für einen Zusatz von Reismehl. Hafer und Sommerlölch liefern ebenfalls zus. Stärkekörner von scheinbar gleicher Größe. Während die Haferstärke durch die Spindel-, Sichel- oder Meißelform ihrer Körner leicht erkennbar ist, bedarf es zur Erkennung der Sommerlölchstärke einer Unters. der auf dem Sieb Nr. 250 zurückgebliebenen Kleiefragmente. Man findet dann stets neben den Bruchstücken der Weizenkleie die dünnen Fragmente der Spreu des Sommerlölches. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 385—95. 1/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

J. Bellier, *Methoden für Butteranalysen*. Die unl., nicht flüchtigen Fettsäuren bilden im Gegensatz zu den übrigen unl. Mg-Salze, welche zu ihrer Best. mit Vorteil dargestellt werden können. Man bringt in einen Erlenmeyerkolben von 50 bis 75 ccm 2 g Butter und 10 ccm alkoh. n. KOH und bewirkt die Verseifung durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Der Überschuß des KOH wird in Ggw. von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 zurücktitriert, womit die Verseifungszahl bestimmt ist. Dann wird mit einem Tropfen n. KOH wieder auf rot eingestellt, die Leg. in eine Schale gegossen, der A. abgedampft, mit W. auf ca. 50 ccm aufgefüllt und mit

10 ccm einer Lsg. von 100 g $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 1 l gefällt; beim Umrühren unter Erwärmen ballt sich der halbflüssig werdende Nd. zusammen; danach läßt man abkühlen und filtriert durch ein gewogenes Filter. Man wäscht immer so lange aus, bis 120 ccm durch das Filter gelaufen sind, da der nicht ganz unl. Nd. möglichst gleich behandelt werden muß. Nach dem Trocknen erhält man aus 2 g Butter 1,79—1,84 g, aus Margarine 1,98—1,99 g, aus Schmalz 2 g und aus Cocosfett schwankende Mengen Magnesiumsalz. Verascht man im Platintiegel und glüht, bis alles CO_2 vertrieben ist, so erhält man für 2 g Butter oder Margarine oder Schmalz 0,137—0,138 g MgO , während Cocosfett 0,156—0,157 g liefert. — Die Filtrate von den Mg-Salzen werden mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 versetzt, die sich abscheidenden Säuren nach einiger Zeit auf Filtern gesammelt, in A. gelöst und mit reiner $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. Butter verbraucht 1,3—2 ccm per 2 g, Margarine u. Schmalz geben keine Fällungen und Cocosfett verbraucht 8—9 ccm. Diese Zahlen werden um 1—1,5 größer, wenn die Mg-Salze in der Hitze abfiltriert werden. In den schließlich erhaltenen sauren Legg. werden die fl. SS. durch Titration des Destillates oder durch Zurücktiteren der S. im Destillierkolben oder durch Unters. des äth. Extraktes bestimmt. Multipliziert man die hier gefundenen Werte mit 2,5, so erhält man sehr angenähert die REICHERT-MEISSL-WOLLNYSche Zahl. 2 g Butter verbrauchen ca. 12 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, Margarine 0,7—0,9 ccm und Cocosfett 5,8—5,9 ccm. Auf diese Beobachtungen läßt sich ein Unters.-Verf. gründen, das viel bequemer, wenn auch nicht genauer, ist als die übliche direkte Best. der nicht fl., unl. SS.

Verfahren zum Nachweis des Cocosfettes in der Butter, anwendbar zum Nachweis von Margarine. Da Kuhbutter die KÖTTSTORFERSche Zahl 22,8, Cocosfett 25,8 und Schmalz 19,6 (Margarine hat schwankende Werte) haben, und da ferner die entsprechenden REICHERT-MEISSL-WOLLNYSchen Zahlen 28, 10—11 und 0 sind, so kann nach Umrechnung der letzteren in g Alkali per 100 g Fett durch Subtraktion berechnet werden, wieviel KOH zur Neutralisation der unl. Fettsäuren in jedem Fall erforderlich ist. Für Butter u. Schmalz sind diese Zahlen gleich: 196,64, für Cocosfett aber wesentlich höher = 246,24. Kann man nun die unl. SS. eines Fettes aus dessen K-Seife mit einer berechneten Menge einer Salzlsg. quantitativ als unl. Salze fällen, so darf im Filtrat durch Zusatz des Fällungsmittels kein Nd. mehr entstehen. Setzt man aber zu einer neutralen K-Seife aus Cocosfett die zur Fällung der aus Butterseife fällbaren SS. notwendige Menge Salzlsg. hinzu, so muß im Filtrat noch eine Fällung erhalten werden können, die ihrer Menge nach durch die Differenz der obigen Zahlen (ausgedrückt in g KOH = 4,954 g) bestimmt ist. Bei der analytischen Unters. von Butter würde eine Fällung im Filtrat des Nd., der mit einer berechneten Menge Salzlsg. gefällt wurde, die Anwesenheit von Cocosfett erweisen. Bei den Vorunters. hat sich CuSO_4 als geeignetes Salz erwiesen, wenn wegen der sauren Rk. des Salzes in Ggw. von A. gearbeitet wird; ferner muß Natriumsulfat anwesend sein, da sonst die Seifenlsgg. nicht filtriert werden könnten.

Für 100 g Butter braucht man 13,84 g CuO oder 43,62 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, für Cocosfett entsprechend 17,35 g CuO oder 54,68 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Löst man 21,85 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (unverwittert und trocken) und 50 g Natriumsulfat in W. u. füllt zu 1 l auf, so erhält man eine Lsg., von welcher 20 ccm den unl. SS. in 1 g reiner Butter oder Schmalzes entsprechen. Es ist gut, sich durch eine Probe von der Richtigkeit der Lsg. zu überzeugen: bei reiner Butter darf im Filtrat kein Nd. durch einen Überschuß entstehen, es darf aber auch durch gelbes Blutlaugensalz nicht mehr als eine schwach rosa Färbung hervorgerufen werden; andererseits muß ein Zusatz von 5% Cocosfett einen Nd. mit der Salzlsg. hervorrufen. Eine Analyse gestaltet sich wie folgt: 1 g Butter wird genau abgewogen und wie oben verseift und neutralisiert; nun gibt man langsam 20 ccm Cu-Lsg. hinzu, indem man bei 80°

lebhaft bewegt. Hat sich der Nd. zusammengeballt, dann läßt man erkalten und filtriert durch ein gewogenes Filter; zum Filtrat gibt man einige Tropfen der Cu-Lsg.: Klarbleiben oder geringe Trübung zeigen die Abwesenheit von Cocosfett, deutliche Trübung nicht mehr als 10% davon, starke Trübung oder Nd. reichliche Mengen an. Für qualitative Bestat. sind diese Ergebnisse anreichend, 5% Cocosfett können mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Zur quantitativen Best. und zum Nachweis der Margarine wird mit der Cu-Lsg. vollständig gefällt u. abfiltriert. Es muß bis zum Verschwinden der H_2SO_4 -Rk. ausgewaschen werden, aber nur die ersten 100 ccm werden gesammelt. Das Filter wird getrocknet und gewogen: reine Butter ergibt 0,99 g, Cocosfett 1,05—1,06 g Cu-Salz; nach dem Veraschen erhält man bezw. 0,141—0,142 g und 0,177—0,178 g CuO . Da nun Schmals u. Margarine dieselben Salzzahlen wie Cocosfett, aber die Aschenszahlen der Butter haben, so kann aus den beiden gefundenen Werten ein Schluß auf Art und Menge einer Verfälschung gezogen werden: Ist die Zunahme des Cu-Salzes proportional der des CuO , so liegt nur Cocosfett vor, dessen Menge berechnet werden kann, da 0,00036 g CuO 1% Cocosfett anzeigen. Die Anwesenheit von Margarine oder Schmals ergibt sich dann bei der Best. der fl. l. SS. im Filtrat vom Cu-Nd.

Verfahren zum alleinigen Nachweis von Cocosfett. Die Mg-Salze der gesättigten unl. Fettsäuren haben verschiedene Löslichkeit in A., und zwar scheinen sie umso leichter l. zu sein, je niedriger ihr Mol.-Gew. ist; die Mg-Salze der fl. gesättigten und der ungesättigten SS. sind l. in A. Hiermit kann das Prinzip einer analytischen Methode gegeben sein. Die neutrale Seife aus Butter gibt bei passend ausgewählter Konzentration des A. mit $MgCl_2$ sofort einen reichlichen krystallinischen Nd., während bei Cocosfett eine Fällung nur langsam und in viel kleinerer Menge entsteht. In den Filtraten erzeugt dann $BaCl_2$ bei dem Cocosfett einen viel stärkeren Nd. als bei Butter. In den alkoh. Mutterlaugen bleiben in W. unl. Ba-Salze, welche Jodzahlen besitzen, welche in Ggw. von Cocosfett niedrig sind. Das Verf. ist nicht genauer ausgearbeitet worden. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 412 bis 424. 15/11. 1906. Lyon. Lab. municipal.) FRANZ.

G. E. Patrick, *Die schnelle Bestimmung von Wasser in Butter.* Zur schnellen Bestimmung des Wassergehaltes der Butter empfiehlt Vf., 12—16 g der Probe in einem 190 mm langen und 35 mm dicken Reagensglase über offener Flamme vorsichtig zu erhitzen, bis keine Dämpfe mehr abgegeben werden, aber ohne daß sich die Butter merklich dunkler färbt. Vf. beschreibt ausführlich die Einzelheiten der Ausführung, und zwar speziell im Hinblick auf die Anwendung der Methode in Meiereien und Fabriken von erneuerter Butter. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1611—16. Nov. 1906. U. S. Dep. of Agr. Bureau of Chem.) ALEXANDER.

H. Lührig, *Zum Nachweis von Cocosfett in Butter.* Der Aufforderung WJSMANN und BELJST (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 267; C. 1906. I. 1294) folgend, prüfte Vf. das von genannten Autoren angegebene Verf. zum Nachweis von Cocosfett in Butter mittels der „Silbersahl“ und zeigte, daß beim Destillieren des ersten Destillationsrückstandes mit weiteren Wassermengen noch durch Silberlösung fällbare flüchtige SS. übergehen, welche bei Ermittlung der „ersten Silbersahl“ vernachlässigt werden, wie ja auch an der Best. der RMZ nur 87% der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren beteiligt sind. Daraus ergibt sich, daß bei der Best. der zweiten Silbersahl auch Säuren mit übergehen, welche aus dem reinen Butterfett stammen und nicht nur aus dem Cocosfett hervurführen brauchen; aus diesen Gründen muß die zweite Silbersahl stets höher als die erste sein. Deshalb kann Vf. der „Silbersahl“ keinerlei Bedeutung beimessen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 588—92. 15/11. 1906. Breslau. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) DITTRICH.

F. W. Harris, *Die Bestimmung von Cocosnußöl in Butterfett*. Vf. ist der Ansicht, daß die BÖMERSche Phytosterinacetatprobe die anderen Butteruntersuchungsmethoden bei Prüfung auf Cocosnußöl sehr unterstützt. Für die JUCKENACK u. PASTERNAKsche Methode (Z. f. Unters. Nahr.-Genußmittel 7. 193; C. 1904. I. 1025) fand er etwas weitere Grenzzahlen, nämlich — 4,9 bis + 6 und zeigte, daß man damit nur Butter erkennen könne, welche mindestens 15% Cocosnußfett enthält. Von den anderen Methoden untersuchte er besonders eingehend die POLENSKESche (Arbb. Kais. Ges.-A. 20. 345; C. 1904. I. 905) und fand, daß dieselbe, wenn man sich genau an die Vorschriften hält u. namentlich nur ganz wenig Bimssteinpulver statt der üblichen Stückchen beim Destillieren anwendet, sehr gute übereinstimmende Resultate liefert, und daß mit ihr ohne Schwierigkeit Zusätze von 15%, ja sogar von 10%, sicher erkannt werden können. Dazu kommt, daß sie gestattet, in einer Operation die RMZ. und die POLENSKESche Zahl zu bestimmen. Zum Schlusse weist Vf. auf die Fütterung der Kühe mit Cocosnußkuchen hin, welche, wie auch JUCKENACK und PASTERNAK (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 156; C. 1906. I. 1053) zeigten, Butter verdächtig macht, mit Cocosnußöl verfälscht zu sein, während die Phytosterinprobe negativ ausfällt. (The Analyst 31. 353—60. Nov. 1906.)

DITTRICH.

Theodor Roettgen, *Bestimmung des Alkoholgehaltes bei essigstichigen Weinen*. Vf. prüfte die Frage, ob bei der Best. des A. in essigstichigen Weinen durch Dest. mit übergehende Essigsäure einen störenden Einfluß auf das Resultat haben könne, und fand, daß dies nicht der Fall ist, u. daß man praktisch gleiche Resultate erhält, wenn man den Wein direkt oder nach Absättigung der S. destilliert; doch dürfte letzteres vor der Dest. zu empfehlen sein, da man eben nur A. und nicht eine Lag. von fl. S. in A. zur Wägung bringen will. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 598—99. 15/11. 1906. Maink. Chem. Unters.-Amt der Provinz Rheinhessen.)

DITTRICH.

Grübler, *Phenolphthalein im Harn*. (Vgl. Pharm. Post 39. 24; C. 1906. I. 485.) Ein Harn, welcher Phenolphthalein enthält, unterscheidet sich, wie Vf. an neuem Material feststellen konnte, in folgender Weise von einem Chrysophansäure- und Santoninharn. Phenolphthaleinharn gibt mit Barytw. einen farblosen Nd. und ein violettrottes Filtrat, mit Sodalg. sofort violettrotliche Verfärbung, beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub Entfärbung infolge B. von Phenolphthalin, beim Füllen mit Bleiacetat u. Versetzen des Filtrats mit NaOH violettrote Verfärbung, die nach einigem Stehen verschwindet. (Pharm. Post 39. 689. 4/11. 1906. Salzburg.)

DÜSTERBEHN.

V. Arnold, *Eine neue Nitroprussidreaktion des Harnes*. Versetzt man Harn (10—20 ccm) nach dem Genuß von Fleisch oder Fleischbrühe mit einem Tropfen einer 4%ig. Nitroprussidnatriumlsg. und dann mit 5—10 ccm einer 5%ig. NaOH oder KOH, so tritt zuerst ein kräftiges, reines Violett auf, das bald in Purpurrot, dann allmählich in Braunrot und in Gelb übergeht. Die violette Fl. zeigt ein Absorptionsband zwischen D und E, das bei stärkerer Konzentration sogar über b hinausreicht. Die violette, resp. purpurrote Farbe der Rk. geht auf Zusatz von Essigsäure in Blau über, das rasch verblaßt. Die tiefblaue Lag. besitzt auch ein Absorptionsband bei D, sich etwas über D nach rechts erstreckend; das spektrale Rot ist leicht absorbiert. Bei Anwendung von NH₃ sind 5—6 Tropfen der Nitroprussidnatriumlsg. anzuwenden. — Die WEYLsche Kreatininrk. erfordert größere Mengen der 4%ig. Nitroprussidnatriumlsg.; außerdem geht die violette Rk. zeitlich der WEYLschen voran. Bei der Farbenrk. des Kreatinins vermißt man ferner jedes Adsorptionsband. — Die violette Rk. gebende Substanz wird von A., nicht jedoch von Ä., Essigäther, Amylalkohol, Bzl., Chlf. aufgenommen. Die Hauptmenge der

Substanz ist in den ersten 2—3 Stunden nach Genuß von Fleisch oder Fleischbrühe im Harn enthalten, sie ist jedoch nach 20 Minuten nach der Aufnahme von Fleischbrühe bereits vorhanden; nach 24 Stunden nach der Fleischaufnahme war die Rk. nur sehr schwach. — Die Rk. wird durch Anwesenheit von Acetessigsäure oder Aceton nicht beeinträchtigt. — Ammoniumsalze geben mit Nitroprussidnatrium und NH_3 ebenfalls eine violette Farbenrk., die ebenfalls ein Absorptionsband zwischen D und b zeigt (Näheres cf. Original). (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 397—405. 23/11. [2/10.] 1906. Lemberg. Abt. f. Infektionskrankh. d. Allg. Krankenhauses.) RONA.

Heinrich Schloessmann, *Über Nachweis und Auftreten gelösten Eiweißes in den Faeces Erwachsener*. Zum Nachweis gelösten Eiweißes in den Faeces empfiehlt Vf. die URYsche Methode (Arch. f. Verdauungskkrankh. 9. 219): Verreiben der Faeces mit W., Filtrieren, Klären des Filtrats mittels Kieselgur; durch sehr vorsichtigen Zusatz von 30%ig. Essigsäure Ausfällen der Nucleoproteide. Im Filtrate davon werden die Eiweißrkk. vorgenommen als Kochprobe unter NaCl -Zusatz, HNO_3 -Ringprobe und Ferrocyankaliumprobe. Der in den Faecesextrakten mit Essigsäure zu erzielende Nd. besteht in der Hauptmasse aus dem kompliziert zusammengesetzten Nucleoprotein der Faeces; daneben kann ausnahmsweise auch Mucinsubst. zur Ausfällung kommen. Jedenfalls war es möglich, einen schwach reduzierenden (Mucin-) Körper aus dem frischen menschlichen Darmschleim zu gewinnen. Durch überreiche Einfuhr von Nahrungsnuceinen leidet beim darmgesunden Erwachsenen der Nucleoprotein Gehalt der Faeces keine Veränderung; im kindlichen Darm tritt dagegen unter diesen Umständen vermehrte Nucleoproteidausscheidung auf. Unter pathologischen Verhältnissen ist im allgemeinen eine deutliche Steigerung des Nucleoprotein Gehaltes der Faeces festzustellen, doch ist diese keine konstante und nicht für bestimmte Erkrankungen charakteristisch. Ausscheiden von gel. Eiweiß neben Nucleoproteiden findet unter n. Verhältnissen in den Faeces Erwachsener nie statt.

Das in den Faeces pathologisch ausgeschiedene Eiweiß besteht vorwiegend aus Albumin, weit seltener aus Albumosen. Ihr Erscheinen deutet auf eine schwere Schädigung des Darmes hin, braucht aber nicht in jedem Fall auf Störungen der Resorption von Nahrungseiweiß zu beruhen. Das Albumin pathologischer Darmentleerungen stammt hauptsächlich von der Darmwand selbst ab (Serumalbumin). Normalerweise findet die hauptsächlichste Resorption der Eiweißsubst. im Dünndarm statt, so daß der Dickdarm zumeist frei von Eiweiß ist. (Z. f. klin. Med. 60. 272—94. Dresden. Inn. Abtlg. Stadtkrankenh. Friedrichstadt.) PROSKAUER.

L. Picard, *Bestimmung des Morphins im Opium*. Vf. hat die Verf. v. LÉGER u. PETIT einer eingehenden Kritik unterzogen und wie folgt abgeändert. — Modifiziertes Ammoniakverf. von Léger: Man verreibt 6 g bei 60° getrocknetes, fein pulverisiertes (Nr. 120) Opium in einer Reibschale mit sehr wenig Kalkw., arbeitet die M. tüchtig durch, verdünnt sie mit dem Rest des Kalkw. (im ganzen 48 ccm) und läßt sie unter zeitweisem Umrühren 2 Stunden in der bedeckten Reibschale stehen. 10—15 Minuten vor der Filtration versetzt man die M. mit 0,5 g Natriumsalicylat, rührt um, preßt die Fl. durch ein Stück Leinen ab und filtriert sie durch ein Faltenfilter von 14 cm Durchmesser. 36 ccm des Filtrats versetzt man mit 4 ccm Ä., neutralisiert die Fl. durch tropfenweisen Zusatz von NH_3 unter Zuhilfenahme eines Stückchens Lackmuspapier, läßt nach erfolgtem Farbumschlag noch 6 Tropfen NH_3 zulaufen, verschließt die Flasche, schüttelt 10 Minuten und stellt sie 24 Stunden beiseite. Man gießt jetzt den Inhalt der Flasche auf zwei glatte, gleichschwere, ineinander gesteckte Filter, spült die in der Flasche zurückgebliebenen Krystalle mit Hilfe von 8 ccm W. auf das gleiche

Filter, verschließt die Trichterröhre mit einem 20 cm langen Gummischlauch und einem Quetschhahn, füllt Filter u. Trichter mit dest., etwas Ä. enthaltendem W., läßt letzteres nach 5 Minuten ablaufen, wiederholt diese Operation noch einmal, trocknet bei 100° und wägt. Filter samt Nd. kann man nach Belieben noch mit 20 ccm Benzol auswaschen, jedoch überstieg der durch das Wegwaschen des Narotins verursachte Gewichtsverlust niemals 0,02 g.

Modifiziertes Kalkverf.: Man verreibt 7,5 g bei 60° getrocknetes, fein pulverisiertes Opium in einer Reibschale mit 3 g gelöschtem Kalk und ca. 10 ccm dest. W., verteilt die M. in 65 ccm W. und läßt sie in der bedeckten Reibschale unter zeitweiligem Umrühren 2 Stunden stehen, preßt die Fl. dann durch ein Stückchen Leinen ab und filtriert. 53 ccm des Filtrats versetzt man mit 5 ccm 90%ig. A., 15 ccm Ä. und 1 g NH_4Cl , schwenkt vorsichtig um, ohne kräftig zu schütteln, verschließt die Flasche und läßt sie 24 Stunden stehen. Man gießt nunmehr zunächst die äth. Schicht durch zwei glatte, gleichschwere, ineinander gesteckte Filter ab, wäscht die wss. Fl. mit 15 ccm Ä. nach, bringt dann die wss. Schicht mit den Krystallen ebenfalls auf das Filter, spült die Flasche mit 10 ccm W. nach, wäscht das Filter samt Inhalt dreimal in der oben angegebenen Weise mit W. aus, trocknet 2 Stunden bei 100°, feuchtet das Filter nach dem Erkalten mit etwas Ä. an, wäscht es mit 10–15 ccm Chlf. sorgfältig aus, trocknet u. wägt. — Vf. sieht das modifizierte Verf. von LÉGER dem letzteren vor. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 419–27. August. 1906. Lyon.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Rohland, Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik. Bei der Regenerierung des Ammoniaks aus den sulfathaltigen Chlorammoniumlauge n hatte sich in dem oberen kühleren Teil des Kolonnenapp. einer Ammoniaksodafabrik bei einer Temperatur von $110^\circ \pm 10^\circ$ ein aus 97 bis 98%, wasserfreiem CaSO_4 bestehender Gips gebildet u. aus der Lsg. abgesetzt, der, gepulvert und mit W. angerührt, sich wie Estrichgips verhielt. Die Hydratationsgeschwindigkeit war gering, die Temperaturerhöhung dabei minimal. Das innerhalb 1–2 Tagen erhärtete Prod. enthielt 12,5% W. Vf. zieht aus dieser Beobachtung den Schluß, daß Estrichgips nicht nur bei Temperaturen von 400–500°, sondern unter besonderen Bedingungen auch bei viel niedrigerer Temperatur, bei ca. 100–120° hergestellt werden kann, und erklärt sich seine B. im vorliegenden Falle so, daß das an sie bei gewöhnlicher Temperatur beständige Dihydrat, so wie es aus einer anhydrischen Modifikation entstanden ist, in umkehrbarer Rk. unter 125° auch wieder in sich rückverwandelt wird, wenn nur nach OSTWALD Salzlsgg. von NaCl, MgCl_2 , etc. oder nach VAN'T HOFF Anhydrid zugegen sind. Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß daneben im Kolonnenapp. zum geringen Teil eine von VAN'T HOFF künstlich dargestellte Modifikation des Gipses entstanden ist, die bei ca. 100° ihr Konstitutionswasser vollständig abgibt, trotzdem aber eine große Fähigkeit zu rascher Wasserbindung besitzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Anhydrids wird durch die Ggw. größerer Mengen der andern Modifikation verzögert. (Z. f. angew. Ch. 19. 1895–97. 9/11. [19/3.] 1906. Stuttgart. Technolog. Inst. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

K. Grandmougin, Zur Kenntnis der gechlorten Wolle. Vf. hat in Gemeinschaft mit M. Rubinstein die physikalischen Eigenschaften der gechlorten Wolle untersucht. Die mkr. Unters. ergab, daß durch das Chlören die Hornschuppen losgelöst und die darunter liegende Rindensubstanz freigelegt wird. Bei stärkerer Chlorierung

wird die Wolle gelb; die gelbe Farbe wird am Licht, wie auch durch Reduktionsmittel vermindert. Nach Angabe verschiedener Handbücher soll sich die gechlorte Wolle unter N-Entw. in Ammoniak lösen. Vf. konnten dies nicht bestätigen; auch durch mehrstündiges Kochen wird die Wolle bloß zerfasert, aber nicht gelöst, das entweichende Gas könnte Luft aus den Markzellen sein. (*Ztschr. f. Farbenindustrie* 5. 397—400. 1/11. 1906. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) PRAGER.

Edmund Stiaany, *Die Wirkungsweise der Kalkächer*. Unter Äschern versteht man die Behandlung der gewickelten Häute oder Felle mit alkal. Lsgg. zwecks Haarlockerung; als Nebenerscheinungen beobachtet man Schwellung (Gewichtszunahme der Haut durch Aufnahme von Fl.) und Prallwerden (Übergang in ein dichteres, elastisches Gefüge) der Haut. Chemische Vorgänge sind dabei Aufnahme und Veränderung der Ächersubstanzen durch die Haut und Auflösung von Hautsubstanz. *Reine Basen (Hydroxylionenächer)* sind in ihrer Wrkg. abhängig von der Konzentration der Hydroxylionen, wie auch von der Natur der Radikationen. Mit zunehmender Konzentration wachsen Schwellung, Haarlockerung und Hautsubstanzverlust. Für KOH, NaOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ und NH₄OH nimmt die prallmachende und schwellende Wrkg. in dieser Reihenfolge ab, die haarlockernde aber zu. Die Veränderung des Ächers besteht im wesentlichen in einem Verschwinden von Hydroxylionen, also in einer Neutralisation durch sich auflösende Säuren. Bei gleicher Stärke verschiedener Ächer hängt diese Veränderung wie auch der Substanzverlust der Haut von der Natur des Ächers ab.

Das „Anschärfen der Kalkächer“ bewirkt eine Beschleunigung der Haarlockerung; es besteht in einem Zusatz von Alkalicarbonaten, Phosphaten, Oxalaten, Sulfaten, Acetaten etc. zum Kalkächer, wobei dann freies Alkali durch Ausfällen der Kalksalze gebildet wird. Die haarlockernde Wrkg. des Ammoniaks wird in Ggw. von l. Ca-Salzen herabgesetzt, da wahrscheinlich durch B. von Calciumammoniakverbb. die Ionendissoziation des NH₄OH gegen die Anhydridbildung zurücktritt. — Ein anderes Anschärfungsverf. ist der Zusatz von Sulfiden zur Kalkmilch; schon seit langer Zeit wird hierzu Schwefelarsen, neuerdings auch Schwefelcalcium und Schwefelnatrium verwendet. Die Wrkg. dieser Ächer beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von SH- und OH-Ionen, denn SH-Ionen wirken allein nicht auf Haut. Das günstigste Mengenverhältnis zwischen beiden ist 1:1, ein Überschuß an —OH ist ohne Wrkg., an —SH aber schädlich; in letzterem Fall muß Kalk hinzugefügt werden. Demnach ist die Wrkg. des roten Arsens nur durch B. des Calciumhydrosulfids zu erklären, so daß er besser durch Schwefelcalcium ersetzt wird. Bei der Rk. zwischen rotem Arsenik und Kalk entsteht Calciumhydrosulfid und Calciumsulfarsenit; ist As₂S₃ im Überschuß anwesend, so wird nur Sulfarsenit gebildet, das ohne Wrkg. ist und beim Kochen mit W. unter H₂S-Entw. in Calciumoxysulfarsenit übergeht. Luftsauerstoff übt auf den Arsenikkalkächer einen Einfluß aus, der jedoch praktisch ohne Bedeutung ist. — Die Wrkg. alter Ächer, welche ammoniakhaltig sind, geht vielleicht von Bakterien aus. (*Der Gerber* 1906. 12/11. 1906. 40 SS. Sep. v. Vf.) FRANZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSEL

Kl. 30^a. Nr. 176243 vom 30/7. 1904. [18/10. 1906].

Karl zum Tobel, Ravensburg, Württ., *Vorrichtung zur Aufbewahrung und*

Benutzung leicht zersetzlicher chemischer Flüssigkeiten in Form einer Liegeflasche. Dieses zur Aufbewahrung und Benutzung leicht zersetzlicher chemischer Fl. dienende Gefäß besitzt die Form der bekannten dreieckigen *Liegeflaschen*, um eine Zers. der Fl. durch Luftzutritt möglichst zu vermeiden. Der schräg nach oben gerichtete, enge Hals setzt sich in bekannter Weise an dem Boden des Gefäßes an, besitzt am unteren Teil eine Einschnürung u. gestattet mittels eines am Verschluspfropfen angebrachten, an seinem unteren Ende mit Gummibezug versehenen Glasstabes die tropfenweise Entnahme von Fl. aus dem Gefäß, ohne daß ein merklicher Luftzutritt zu demselben erfolgt. Der Gummibezug des Glasstabes hat zweckmäßig die Form einer Feder, um die tropfenweise damit entnommene Fl. besser in den zu behandelnden Stoff einreiben und gegebenenfalls, z. B. zwecks Entfernung von Tintenflecken u. dgl. radierend wirken zu können.

Kl. 30a. Nr. 176503 vom 3/3. 1905. [17/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Extrahierung der Antikörper in den Immunseris. Das neue Verf. beruht auf der Annahme, daß die Antikörper selbständige Individuen sind, welche zwar an die Proteine des Immunserums gebunden sind, ohne aber einen integrierenden Bestandteil des Mol. dieser Eiweißkörper zu bilden; infolgedessen kann man die Antikörper von den Proteinen trennen, ohne die letzteren in tiefgreifender Weise zu spalten. Zu dem Ende werden die aus dem Serum in fester und unl. Form, aber ohne Schädigung der Antikörper, z. B. durch Behandlung mit A. u. Essigsäure, abgeschiedenen Proteine mit kolloidalen Legg., wie z. B. mit Blutserum oder dem Legg. von anderen Proteinen, von Stärke, von Glykogen etc. extrahiert. Als bestes Extraktionsmittel hat sich *Blutserum* bewährt, welches bereits Antikörper der gleichen Art enthält, bei dessen Anwendung man eine Anreicherung der Antikörper in einem Immunserum bis zu einer beliebigen Höhe erreichen kann, da durch die Extraktion eben nur Antikörper, nicht aber gleichzeitig Proteine zur Auflösung gelangen.

Kl. 30i. Nr. 176506 vom 23/4. 1905. [22/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 168717 vom 3/3. 1904; vgl. C. 1906. I. 1210.)

Max Bamberger, Friedrich Böck u. Friedrich Wanz, Wien, Verfahren und Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden. Die Vorrichtung gemäß dem Hauptpat. wird dadurch handlicher gestaltet, daß das zur Beseitigung der Kohlensäure u. des Wasserdampfes aus der ausgeatmeten Luft und zur Anreicherung der letzteren mit Sauerstoff dienende Superoxyd in einem Behälter (einer Patrone) enthalten ist, der nach Erschöpfung seines Inhaltes leicht entfernt und durch einen frischen ersetzt werden kann, während die übrigen Teile der Vorrichtung unverändert bleiben.

Kl. 30i. Nr. 176649 vom 8/7. 1905. [18/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 88082 vom 13/6. 1905; vgl. C. 96. II. 1016; 97. I. 271 u. II. 1063.)

E. Merok, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Gerbsäure und Formaldehyd. Zur Herst. hygienischer Stoffe für Bekleidungsstücke oder ähnliche Zwecke wird das Tannoform nach den Verf. der Patente 88082, 88841 u. 93693 auf der Faser von *Halbwollstoffen* direkt erzeugt; dabei verbreitet sich das Tannoform gewissermaßen mit der Wollfaser, während die Baumwollfaser unverändert bleibt. Die dabei gebildete *Wolltannoformverb.*, die durch Schweißeinwirkung langsam wieder *Tannin* und *Formaldehyd* abspaltet, wirkt desinfizierend und adstringierend auf die Epidermis, während die unverändert gebliebene Baumwolle den Schweiß aufsaugt. Die mit solchen Halbwollstoffen be-

kleideten Körperteile bleiben daher dauernd warm und werden nicht wund; auch lassen sich die präparierten Stoffe mit Seife und W. waschen, da die darauf niedergeschlagene Wolltanninformaldehydverbindung hierdurch nicht zersetzt werden.

Kl. 32a. Nr. 175867 vom 1/10. 1905. [24/10. 1906].

Jacob Bredel, Höchst a/M., *Verfahren zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz*. Das Verf. des Pat. 159361 (vgl. C. 1906. I. 1062) wird nun dahin verbessert, daß das Schmelzgut, vorzugsweise *Quarswolle*, in einer dem herzustellenden Gegenstande entsprechenden, luftdicht abgeschlossenen und luftleer gemachten Form aus einem Leiter zweiter Klasse, dessen F. höher liegt als der des Schmelzgutes u. welcher auch bei der Schmelztemperatur Verb. mit dem Schmelzgut nicht eingeht, wie z. B. *Siliciumcarbid*, zunächst gemäß dem obigen Verf. von außen, und zwar von unten beginnend, erhitzt, und, nachdem die Form elektrisch leitend geworden, mittels eines durch die Form hindurch geschickten elektrischen Stromes (unmittelbare *elektrische Widerstandserhitzung*) fertig geschmolzen wird, worauf die Form der Erkaltung und die Schmelze der Erstarrung in der Gestalt des herzustellenden Gegenstandes überlassen wird. Um dabei *Luftblaseneinschlüsse* in das Schmelzgut etc. noch sicherer als bisher zu vermeiden, wird zwischen dem Erhitzen von unten und außen und dem elektrischen Fertigschmelzen die Form nochmals luftleer gemacht.

Kl. 32b. Nr. 175386 vom 5/1. 1905. [3/11. 1906].

Fritz Moldenhauer, Berlin, *Verfahren zur Vereinigung von Glasstücken, besonders Glasplatten in galvanisch erzeugten Metallumrahmungen*. Um Glasplatten miteinander zu vereinigen, werden die Glasplatten entweder alle oder nur ein Teil derselben in bekannter Weise auf galvanischem Wege mit Metallrändern versehen und so aneinander gestellt, daß die Ränder elektrisch leitend in Verb. stehen, worauf die Metallränder durch galvanische Metallablagerung in einem elektrolytischen Bade zu einem einheitlichen und endgültigen Rahmenwerk verbunden werden. Dabei kann man den Umfang der Tafeln auch nur teilweise mit Metallrand versehen und sie dann so zusammenstellen, daß Metallrand an Glasrand anliegt, die Metallränder aber mit ihren Enden in leitender Berührung sich befinden.

Kl. 39b. Nr. 176474 vom 26/7. 1905. [16/10. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung celluloidähnlicher Massen*. Als *Campherersatz* bei Herst. überaus beständiger, celluloidähnlicher Massen sollen nunmehr verwendet werden: Die Alkylacetverbb. derjenigen drei- und mehrfach chlorierten Aniline, in welchen beide o-Stellungen zur Aminogruppe durch Chlor besetzt sind, mit Ausnahme des *s-Methylacetetrachloranilids* und des *Benzylacetpentachloranilids*, welche zu hoch schmelzen (F. 175°, bezw. 140°) und eine zu geringe Löslichkeit in Nitrocellulose besitzen. Vor dem Campher sind die genannten Verb. durch ihre hohe *Entflammungstemperatur* (220–240°) ausgezeichnet, da sich der Campher schon bei ca. 160° entzündet. Die Patentschrift nennt außer den beiden bereits genannten, unbrauchbaren, die folgenden, bisher nicht beschriebenen Verb. der vorgenannten Konstitution: *s-Methylacettrichloranilid*, F. 89–90°. — *as-Methylacetetrachloranilid*, F. 94–97°. — *Methylacetpentachloranilid*, F. 136–137°. — *s-Äthylacettrichloranilid*, F. 50–51°. — *as-Äthylacetetrachloranilid*, F. 73–74°. — *s-Äthylacetetrachloranilid*, F. 84–85°. — *Äthylacetpentachloranilid*, F. 99–100°. — *s-Benzylacettrichloranilid*, F. 61°. — *as-Benzylacetetrachloranilid*, F. 80–81°. — *s-Benzylacetetrachloranilid*, F. 97°.

Kl. 39b. Nr. 176661 vom 14/4. 1905. [19/10. 1906].

Lucien Morisse, Paris, *Verfahren zur Gewinnung haltbarer, auf große Entfernungen versandfähiger Milchsäfte beliebiger Gummiarten*. Durch bloßen Zusatz von *Ammoniak* ist es nicht möglich, ein vorzeitiges Gerinnen der *Milchsäfte*, welche elastischen (*Kautschuk*), plastischen (*Guttapercha*) und gemischten (*Belata*) Gummi liefern, zu verhindern; dies wird nun aber erreicht, wenn man die die Milchsäfte liefernden Bäume an denjenigen Stellen, die mit den ausfließenden Milchsäften in Berührung kommen, mit wss. alkal. Lsgg. behandelt, wele^h letztere auch den Aufsaug- und Versandgefäßen oder in an sich bekannter Weise (s. oben) den mit dem Milchsaft bereits gefüllten Gefäßen, event. gleichzeitig mit antiseptischen Mitteln, wie *Phenol* oder *Formol* zugesetzt werden.

Kl. 39b. Nr. 177778 vom 18/11. 1904. [1/11. 1906].

Zühl & Eisemann, Schenkendorf bei Königs-Wusterhausen, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen*. Um die aus Nitrocellulose und *Campherersatzmitteln* hergestellten celluloidähnlichen MM. bezüglich Härte und Elastizität mit dem eigentlichen *Campher-celluloid* in Übereinstimmung zu bringen, werden denselben nunmehr *Harze*, bezw. harzartige Körper, wie *Schellack*, *Dammarharz*, *Mastix*, *Acaroidharz*, *Kolophonium*, *Harzsäureester*, oder auch *Hartharze*, wie *Bernstein* und *Kopal*, zugesetzt.

Kl. 39b. Nr. 178133 vom 11/3. 1906. [10/11. 1906].

Conrad Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen*. Als *Campherersatz* werden nunmehr solche *Substitutionsprodukte des Harnstoffs* verwendet, in welchen die sämtlichen an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind. Als solche werden genannt: *as-Diäthyl-diphenylharnstoff*, F. 54° *s-Diäthyl-diphenylharnstoff*, F. 79°, und *Tetraphenylharnstoff*, F. 183°.

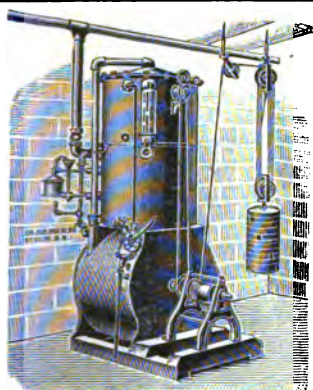
Bibliographie.

- Bailey, G. H.**, *First Stage Inorganic Chemistry*. Edited by **W. Briggs**. 4. impression (3. edition), rewritten and enlarged. London 1906. 8. 264 pg. cloth. Mark 2,50.
- Blair, A. A.**, *Chemical Analysis of Iron*. Complete account of all the best known methods for the analysis of Iron, Steel, Iron-ore, Limestone, Clay, Sand, Coal etc. 6. edition. London 1906. 8. 328 pg. with illustrations. cloth. Mark 18,50.
- Boekmann, F.**, *Le Celluloid*. *Camphre, Cellulose, Nitrocellulose, Celluloid*. Traduit de l'Allemand et augmenté d'un chapitre sur la Soie artificielle par **G. Klotz**. Paris 1906. 8. 126 pg. av. 53 figures. Mark 4.
- Brown, J. C.**, *Practical Chemistry*. Part I: *Qualitative Exercises*. London 1906. 8. cloth. Mark 2,50.
- Brüsch, W.**, *Die Beleuchtungsarten der Gegenwart*. Leipzig 1906. 8. 164 SS. mit 155 Figuren. geb. Mark 1,25.
- Cohen, E., und Van Romburgh, P.**, *Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin*. Leipzig 1906. gr. 8. VIII und 431 SS. mit 68 Figuren. Mark 15.
- Fenton, H. J. H.**, *Notes on Qualitative Analysis, concise and explanatory*. Revised edition. Cambridge 1906. 4. 156 pg. Mark 6,50.

- Ferchland, P., u. Behländer, P.,** Die elektrochemischen Reichspatente. Auszüge aus den Patentschriften. Halle 1906. gr. 8. X u. 230 SS. mit 124 Figuren. Mark 10.
- Freeman, W. G., and Chandler, S. E.,** The Worlds Commercial Products. Descriptive account of the Economic Plants of the World and their commercial uses. (12 parts.) London 1906. 4. with colored maps and plates and 400 illustrations. — Part 1.
- Freyer, F.,** Chemie und chemische Warenkunde für Zollbeamte. Wien 1906. 8. VIII und 562 SS. mit Figuren. Mark 6.
- Gentile, J. G.,** Lehrbuch der Farbenfabrikation. Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung der im Handel vorkommenden Malerfarben. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Band I: Die Erdfarben. Braunschweig 1906. gr. 8. VIII und 157 SS. mit 102 Figuren. Mark 5.
- Grandeau, L.,** La production électrique de l'Acide nitrique avec les éléments de l'air. Nancy 1906. gr. in-8. 64 pg. av. 29 figures. Mark 2.
- Hollard, A., u. Bertiaux, L.,** Metallanalyse auf elektrochemischem Wege. Technische Metalle, Legierungen, Erze, Hüttenprodukte. Deutsche Ausgabe von F. Warschauer. Berlin 1906. gr. 8. mit 11 Figuren. Mark 5.
- Jahrbuch der Chemie.** Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang 15: 1905. Braunschweig 1906. gr. 8. Mark 14.
In Leinenband Mark 15, in Halbfranzband Mark 16.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 9. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 1873—2112. Mark 10.
- Lamborn, L. L.,** Modern Soaps, Candles and Glycerin. Practical manual of modern methods of utilisation of Fats and Oils in manufacture of Soap and Candles and of the recovery of Glycerin. London 1906. 8. 708 pg. with 225 illustrat. cloth. Mark 32,50.
- Langhein, G.,** Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge (Galvanostegie und Galvanoplastik) mit Berücksichtigung der Kontaktgalvanisierungen, des Färbens der Metalle etc. Leipzig 1906. gr. 8. XVI u. 595 SS. mit 160 Figuren. Mark 9.
- Loew, O.,** Die chemische Energie der lebenden Zellen. 2. Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. 133 SS. Mark 3.
- Lemière, L.,** Formation et recherche comparée des divers Combustibles fossiles. Étude chimique et stratigraphique. Paris 1906. 8. 284 pg. av. 6 planches et 21 figures. Mark 6,60.
- Losanitsch, S. M.,** Die Grenzen des periodischen Systems der chemischen Elemente. Leipzig 1906. gr. 8. 30 SS. Mark 1.
- Tresh, J. C., and Porter, A. E.,** Preservatives in Food and Food Adulteration. London 1906. 8. 500 pg. cloth. Mark 14,50.
- Watt, A.,** Leather Manufacture. Practical handbook of Tanning, Currying and Chrome Leather Dressing. 5. edition, revised and enlarged. London 1906. 8. 500 pg. with 83 figures. cloth. Mark 12,80.
- Wiehmann, F. G.,** Notes on Electro-Chemistry. London 1906. 8. cloth. Mark 8,80.
- Zeemann, A.,** Einführung in die Elektrotechnik. 7 Experimentalvorträge. Wien 1906. gr. 8. 192 pg. mit 117 Figuren. Mark 3.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyi & Berger**, in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1 (Fernsprecher Amt VI 2819) und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [139]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glasböhne für alkalische Flüssigkeiten. O.R.G.M. Viele andere Neuheiten!

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,
welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 *M.*

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Bezugsquellen

u. techn. Abkäufer jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunft
Dresden-A. 19. [113]

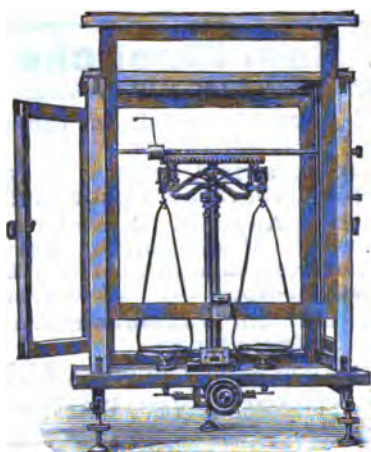
**Braunstein bis 95%,
Flussspat, Witherit**
und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen
Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]



[127]

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion. Man
verlange ausdrücklich Original - Sartorius -
Wagen, da Nachahmungen in den Handel
gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien,
Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen
prämiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel.
Diplome d'honneur und Preis 500 Fra.
für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen
gratis und franko. [155]

Vertreter in allen Ländern.

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmachines
Extraktions- Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Bährwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. Trocken-
apparate
Vorwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

Liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie
durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 3 M 60 Pf. ←

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Haase, Berlin.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSE in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POESNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommisions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin

78. Jahrgang (3. Folge. 11. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Anorganische Chemie.

Oechsner de Cominck, Selen 145.
Kohlshütter (V.), Kathodische Metallver-
stärkung in verd. Gasen 145.
Baubigny (H.), Bedingungen der Fällung
u. Wiederauflösung der Metallsulfide 145.
de Forerand, Wirkung der Alkali- u. Erd-
alkalimetalle auf eine Wassermolekel 146.
Olmstedt (Ch. M.), Bandenspektren nahe
verwandter Verbb. 146.
Rohland, Katalyt. Wirksamkeit von $AlCl_3$
147.
Ruff (O.), Katalyt. Wirkung von $AlCl_3$, 148.
Kosschegg (A.) und Malfatti (H.), Lö-
liches Eisensulfid 148.
Svedberg (T.), Eigenbewegung der Teilchen
in kolloidalen Lösungen 148.
Heine (K.), Leichtflüssige Legierungen 149.
Chikashigé (M.), Wismut-Thalliumlegie-
rungen 149.
Ruer (R.), Legierungen des Pd mit Ag
150. — Legierungen des Pd mit Au 150.

Organische Chemie.

Haller (A.), Alkoholyse der Fette 151.
Bürgl (E.), Tetramethylammoniumjodid und
seine pharmakologische Wirkung 152.
Freundler (P.), Chlorierung des Paraldehyds;
Butyrylchloral 152.
Fokin (S.), Rolle der Metallhydride bei Re-
duktionsarkk.; Zus. einiger Fette und Trane
152.
Böttker (E.), Adipinsäureanilid 153.
Kutscher (Fr.), Novain 153.
Großmann (Herm.) u. Schüek (B.), Gua-
nidincarbonat, Best. und Verwend. in der
Analyse 153.
Witt (O. N.) u. Utermann (A.), Nitrierungs-
verfahren 153.
Ponzio (G.), Darst. primärer Dinitrokohlen-
wasserstoffe 154.
Bischoff (C. A.) u. Fröhlich (E.), Spal-
tungen von N,N' -Diarylmethylen-diaminen
154.
Gabriel, Einw. von Br auf α -Lactylharn-
stoff etc. 156.
Pinner (A.), Pseudohydantoine 158.

Grandmougin (E.) u. Bodmer (E.), Reduktion von Nitrosazokörpern mit Natriumhydrosulfid 158.
 Ullmann (F.) u. Sponagel (F.), Phenyllierung von Phenolen 158.
 Tiffeneau, Wanderung der Phenylgruppe; Struktur mit freien Valenzen der Zwischenprodukte 160.
 Wallach (O.) u. Boedecker (F.), Terpinen 160.
 Kondakow (J.), Camphan- und Fenchanderivate 165.
 Babak (F.), Artemisiaöle 165. — Öl von *Erigeron canadensis* 165.
 Schmidt (J.) und Schall (R.), 2,9,10-Trichlorphenanthren und 2-Chlorphenanthrenchinon 166.
 Schmidt (J.) u. Mezger (R.), Stereoisomerie beim 9-Acetoxyfluoren; 9-Dioxyfluoren 166.
 Lavaux (J.), Konstitut. von Dimethylanthracenen 167.
 Gonnermann (M.), Wirkung von Enzymen und Darmbakterien auf Glucoside und Alkaloide 168.
 Oddo (G.) und Colombano (A.), Solanin aus *Solanum sodomaeum* Linn. 169.
 Gordin (H. M.), Krystallin. Substanzen der Xanthoxylum-Rinde 169.
 Bardachzi (F.), Blutfarbstoff der *Thalassochelys corticata* 170.
 v. Zeynek (R.), Einheitsl. Hämatin; Eisenabspaltung aus Blutfarbstoff 170.
 Borsche (W.) und Fels (A.), Einw. von NH_3 auf α, β -Diacetylcarbonäureester 171.
 Ullmann (F.) u. Panchaud (L.), Euxanthon 172.
 Rabe (P.) und Ritter (K.), Spaltung des Isontirosinichotoxins 173.
 Jowitschitsch (M. Z.), Verbb. mit einem bis jetzt unbekannten Ring 175.

Physiologische Chemie.

Bloemendal (W. H.), Stärkemehl 176.
 Chamberlain (J. S.), Weizenproteine 177.
 de Bey-Pailhade (J.), Unterscheid. zwischen Serumalbumin u. Myoalbumin durch Philothionwasserstoff 178. — Philothionwasserstoff 179.
 Pfibram (E.), Vork. von Brom in Organen 179.
 Best (F.), Carminfärbung des Glykogens und der Kerne 179.
 Agadschanians (K.), Einfluß des Adrenalins auf das in Leber und Muskeln enthaltene Glykogen 179.
 Wassmuth (A.), Leitfähigkeit des Harnes bei Anwesenheit von Eiweiß 180.
 Jacoby (M.), Fermente u. Antifermente 180.
 Baer (J.), Wirkung des Serums auf intracelluläre Fermente 180.
 Loeb (J.), Einfluß der Befruchtung und Zahl der Zellkerne auf die Säurebildung im Ei 181.
 Erb jun. (W.), Einfluß von Blutdruckschwankungen auf Konzentration des arteriellen und venösen Blutes 181.

Asher (L.) u. Waldstein (A.), Abhängigkeit der Harnabsonderung von der chem. Beschaffenheit des Blutes und dem Zustande der Niere 181.
 Löwen (A.), Wirkung von Cocain, Novococain, Alypin und Stovain auf motorische Nervenstämmchen 182.
 Sachs (Frits), Einfluß des Inosits auf das Kalthüterherz 182.
 Grimmer (W.), Verdauung, bes. Eiweißverdauung 182.
 Jastrowitz (H.), Hemmung der peptischen Verdauung infolge Bindung freier HCl durch amphotere Aminokörper 183.
 Leo (H.), Anteilnahme des elementaren N am Stoffwechsel der Tiere 183.
 Oppenheimer (C.), Anteilnahme des elementaren N am Stoffwechsel der Tiere 183.
 Loeb (J.), Giftigkeit einer reinen NaCl-Lsg.; ihre Entgiftung durch K und Ca 183.
 Loewenstein (S.), Amylenhydratvergiftung 184.
 Fleckseder (R.), Hydrops und Glykosurie bei Uranvergiftung 184.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Azzarello (E.), Ggwrt. von Bornsäure in echten Weinen Siziliens 184.
 Cari-Mantrand (M.), Extraktion des roten Weinfarbstoffs. Verwend. des Önocyanins zur Wiederherstell. der Farbe der chaptalisierten Weine 185.

Medizinische Chemie.

Baer (J.) und Blum (L.), Abbau von Fettsäuren beim Diabetes mellitus 185.
 Morawitz (P.) u. Bierich (R.), Pathogenese der cholämischen Blutungen 185.
 Rosenberger (F.), Ausscheid. der endogenen Harnsäure bei Pankreas-erkrankung 186.
 Schmidt (W.), Quecksilberchloridgehalt und antisept. Wirkung von Sublimatverbandstoffen verschiedenen Alters 185.

Agrikulturchemie.

Hébert (A.), Boden von Französisch-Guinea 186. — Wert des Bodens von San Thomé und der Goldküste für die Kakaokultur 186.
 Cameron (F. K.) u. Patten (H. E.), Entfernung von „Schwarzalkali“ durch Auslaugen 187.
 Christensen (H. B.), Vork. und Verbreitung des Azotobakter chroococcum in verschiedenen Böden 187.

Analytische Chemie.

von Cochenhausen, Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen 188.
 Haastrop, Best. der HNO_3 bei Wasseranalysen 189.
 Wagner (B.), Rinck (A.) u. Schultze (F.), Einstellung v. Normallösungen; Arbeiten mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer 189.
 de Vecchi (B.), In CH_3OH gelöstes Photoxilin als Einbettungsmittel 190.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 3.

16. Januar.

Anorganische Chemie.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Selen.* Das durch Reduktion von seleniger S. mittels Glucoselag. entstehende amorphe, ziegelrote Se löst sich allmählich in konz. H_2SO_4 unter B. von *Selensulfoxyd*, SeSO_3 . Dieses Sulfoxyd scheidet im Laufe einer gewissen Zeit freies Se ab, welches sich von der ersteren Modifikation wie folgt unterscheidet. Es ist braun, bald hell-, bald dunkelbraun, wird im diffusen Licht auch nicht zeitweise fluorescierend, backt mit der Zeit nicht zusammen und geht nicht in eine sähe, an den Wandungen haftende M. über. In Berührung mit OS_2 , in dem es swl. ist, erfährt sein physikalischer Zustand keine Veränderung. Im Sonnenlicht verwandelt es sich nur sehr langsam u. allmählich in schwarzes, amorphes, pulverförmiges Se. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 682. [5/11.° 1906].)

DÜSTERBEHN.

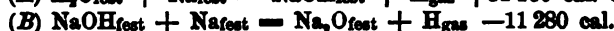
V. Kohlschütter, *Zur Kenntnis der kathodischen Metallverstäubung in verdünnten Gasen.* (cf. Z. f. Elektroch. 12. 365; C. 1906. II. 7.) Vf. hatte in einer früheren Abhandlung die Ansicht vertreten, daß bei der kathodischen Zerstäubung in verdünnten Gasen sich endotherme Verbb. bilden, auf Kosten von elektrischer Energie. Demnach müßte die B. derartiger Verbb. von der Kathode als solcher und ihrer Ladung unabhängig sein und nur bedingt durch das Auftreffen positiv geladener Gasionen auf das Metall. Dementsprechend wurde beim Auftreffen von *Kanalstrahlen*, also von positiv geladenen Teilchen, die durch die Löcher der Kathode hindurchgegangen sind, auf Metall ebenfalls eine wenn auch geringe Zerstäubung erzielt. Die Versuchsanordnung war der früher benutzten nachgebildet, das Metallstückchen, welches in den Gang der Kanalstrahlen gebracht wurde, konnte mittels Hg gehoben oder gesenkt werden. Durch ein starkes magnetisches Feld wurden die Kathodenstrahlen vollständig von dem zu untersuchenden Teil der Vakuumröhre ferngehalten. Die Verss., die vorläufig nur qualitativen Charakter haben, wurden mit Al, Cu, Au und Pt zunächst in Luft ausgeführt, Al wurde gar nicht, Cu wenig, Au und Pt deutlich verstäubt; die Reihenfolge der Metalle ist also dieselbe wie bei der eigentlichen Kathodenverstäubung. Eine etwaige Aufladung des Metalles auf ein hohes negatives Potential übt keine wesentliche Wirkung aus. In H_2 ist, obwohl die Ausbildung des Kanalstrahlenbündels stärker ist, die Zerstäubung kleiner als in Luft. Diese Tatsache ist ein weiterer Beweis für die Hypothese von der chemischen Natur des Zerstäubungsvorganges, die auch durch andere neuere Unterss. gestützt wird. (Z. f. Elektroch. 12. 869—73. 30/11. [11/11.] 1906. Lab. v. Stockholms Högakola. [Straßburg].)

SACKUR.

H. Baubigny, *Über die Bedingungen der Fällung und Wiederauflösung der Metallnulfide.* Bezugnehmend auf die Mitteilungen von BRUNI u. PADOA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 525; C. 1906. I. 215) reklamiert Vf. die Priorität bezüglich des Einflusses des Druckes des H_2S -Gases auf die neutralen oder sauren

Salslagg., soweit die B. der Metallsulfide in Betracht kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 678—79. [5/11.* 1906].) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Wirkung der Alkali- und Erdalkalimetalle auf eine Wassermolekel*. BÉKÉROFF hat gefunden, daß eine Molekel eines Alkalihydroxyds mit einem Atom Metall nicht unter B. des Oxyds und Entw. von H reagiert, gemäß der Gleichung: $\text{MOH} + \text{M} = \text{M}_2\text{O} + \text{H}$, sondern daß mit Ausnahme des Li die umgekehrte Rk. eintritt. In Übereinstimmung hiermit gelten z. B. für Na die thermochemischen Gleichungen:



Die Rk. B ist endotherm für Na, K, Rb, Cs, exotherm für Li, $\frac{\text{Ca}}{2}$, $\frac{\text{Sr}}{2}$, $\frac{\text{Ba}}{2}$,

$\frac{\text{Mg}}{2}$, $\frac{\text{Zn}}{2}$. Folgende Tabelle gibt die Wärmetönungen:

	$\text{M}^+ + \text{O}$	A	B	A + B	A - B
Li	147,60	46,39	+30,78	77,17	15,61
Na	90,31	31,16	-11,28	19,88	42,44
K	92,38	31,32	-9,37	21,95	40,69
Rb	95,50	32,51	-7,44	25,07	39,95
Cs	99,97	32,71	-4,17	29,54	37,88
$\frac{\text{Ca}}{2}$	151,90	47,57	+33,90	81,47	13,67
$\frac{\text{Sr}}{2}$	141,20	43,27	27,50	70,77	15,67
$\frac{\text{Ba}}{2}$	133,40	39,67	23,30	62,97	16,37
$\frac{\text{Mg}}{2}$	143,56	38,55	34,58	73,13	3,97
$\frac{\text{Zn}}{2}$	82,97	6,65	5,89	12,53	0,76

Die letzte Spalte gibt die Hydratationswärme $\text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{\text{fest}} = 2\text{MOH}_{\text{fest}}$. Man ersieht, daß sich das Lithium typisch wie die 2-wertigen Metalle verhält, sowie, daß die beiden Wasserstoffatome im W. unsymmetrisch sind. Den übrigen Alkalien gegenüber verhält es sich nämlich wie eine einbasische S., den 2-wertigen und dem Li gegenüber wie eine 2-basische. Man könnte zunächst annehmen, daß dem Li das doppelte Atomgewicht zukommt; das widerspricht jedoch seiner spezifischen Wärme u. den Molekulargewichtsbest. seiner gelösten Salze. Eher kann man annehmen, daß das Ca etc. ebenfalls einwertig ist, daß aber die beiden einzelnen Atome des Ca (Atomgewicht 20) fest miteinander assoziiert sind, so daß sich die Salze Ca_2Cl_2 in ihren Lagg. nicht spalten. Hiermit stimmt überein, daß RAMSAY (J. Chem. Soc. London 55. 521; C. 89. I. 665) in fl. Hg das Atomgewicht des Ca zu 20, das des Ba zu 64 gefunden hat. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 234—41. Oktbr. 1906.) SACKUR.

Charles Morgan Olmsted, *Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen*. Obwohl die Kenntnis der Bandenspektren von Verbb. uns befähigen würden, Schlüsse auf den Bau der Molekeln zu ziehen, liegen bisher nur wenige systematische Unters. vor. Vf. photographiert daher die Bandenspektren der *Haloidsalze von Ba, Sr, Ca*

und Mg. Als Spektroskop dient ein kleines ROWLAND'sches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius. Die Salze wurden pulverisiert, in Streifen von Filterpapier gerollt und diese in die Flamme eines Knallgasgebläses geschoben. Die Spektren wurden mit dem auf dieselbe Platte photographierten Eisenspektrum verglichen u. mit der Teilmaschine ausgemessen. Die erhaltenen Resultate sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. Die Spektren zerfallen durchweg in eine Reihe von Bändern, deren jedes aus einer großen Zahl von Linien besteht. In der Lage dieser Bänder lassen sich deutlich einige Beziehungen zum Atomgewicht der strahlenden Atome feststellen. Bei den Salzen des Ca, Sr, Ba ist die Ähnlichkeit der Spektren bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden viel größer als zu den Fluoriden andererseits. Das Emissionsvermögen der Molekeln wird um so größer, je näher sich die Atomgewichte der Komponenten stehen. Für ein bestimmtes Haloid werden die Bänder um so mehr nach Violett verschoben, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist. Diese Regel gilt für alle Salze des Ba, Sr, Ca, und für MgJ, und MgBr, nicht aber für MgCl, und MgF. In dem Spektrum von *Berylliumchlorid* konnten keine Bänder beobachtet werden, möglicherweise jedoch nur, weil die benutzte Flammentemperatur zu niedrig war.

Für die Linien jeder Bande gilt eine Gleichung:

$$N = A \pm (B \cdot m + C)^2 = \alpha + \beta m + \gamma m^2,$$

wenn N die Schwingungszahl, A , B , C , bzw. α , β , γ Konstanten u. m die Reihe der ganzen positiven Zahlen bedeuten. Eine genaue zahlenmäßige Beziehung zwischen den Konstanten u. den Atomgewichten ließ sich nicht feststellen, dagegen nehmen die absoluten Werte von α und β bei irgend einem Metall mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens ab, u. ebenso bei einem Halogen mit zunehmendem Atomgewicht des mit jenem verbundenen Metalls. Auf die Größe von γ hat nur das Atomgewicht des Metalls, nicht das des Halogens Einfluß. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 255—91. Oktbr. u. 293—333. Novbr. 1906. Bonn. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Rohland, *Über die katalytische Wirksamkeit des Aluminiumchlorids*. AlCl_3 beschleunigt die Hydratationsgeschwindigkeit des CaO , des Hemihydrats des *Ca-Sulfats* (Stuckgips) und des *Portlandzements*, des letzteren aber nur, wenn es mit weniger als 2,91%, zugegen ist. Die Wrkg. des AlCl_3 auf diese Rkk. bleibt auch bei Ggw. von Stoffen wie Al-Sulfat und Na-Carbonat bestehen. Vielleicht beruht die katalytische Beeinflussung der Hydratation des Zements durch eine verd. Lsg. von AlCl_3 auf Änderungen der Konzentration des Zements. Der wasserfreie Zement ist löslicher als der hydratisierte. Durch den Zusatz von AlCl_3 wird die Löslichkeit des wasserfreien Zements erhöht, die des hydratisierten erniedrigt. Die Lsg. ist daher rasch übersättigt, und die Abscheidung erfolgt in festem Zustand. Dafür spricht auch, daß ganz allgemein Zusätze in gelöstem Zustande eine sehr viel stärkere Wrkg. als in fester Form ausüben. Beschleunigend wirkt das AlCl_3 auch bei den FRIEDEL-CRAFT'schen Rkk. und bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 und S in S_2Cl_2 oder SOCl_2 und SO_2 . Die Annahme eines Zwischenprod. zur Erklärung der Mitwrkg. des AlCl_3 bei diesen Vorgängen ist durch nichts begründet.

Eine versögernde Wrkg. übt AlCl_3 auf die Hydratationsgeschwindigkeit des wasserfreien CaSO_4 (Estrichgips) aus, doch ist vorausszusehen, daß es auch noch in anderen Rkk. als negativer Katalysator auftreten kann, ähnlich wie W., von dem auch erst in letzter Zeit bekannt geworden ist, daß es mitunter auf die Reaktionsgeschwindigkeit versögernd wirkt. (Chem.-Ztg. 30. 1173—74. 24/11. 1906. Stuttgart.) LEIMBACH.

Otto Ruff, *Über die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids*. Vf. verwahrt sich gegen eine Äußerung ROHLANDs (s. voranst. Ref.), wonach er die B. der Verb. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ als Ursache der Beschleunigung in der Rk. des Sulfurylchlorids mit Schwefel angenommen habe, und macht auf das schon früher in folgenden Sätzen niedergelegte Resultat seiner Arbeiten über diese Rk. aufmerksam:

1. AlCl_3 geht mit SO_2Cl_2 eine bei Temperaturen bis 120° umkehrbare Rk. ein:



2. In SO_2Cl_2 -Lsg. dissoziiert $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ in AlCl_3 und SO_2 . — 3. Es treten also Cl_2 und SO_2 auf, eine Erscheinung, welche als Vermehrung des Dissoziationsgrades des SO_2Cl_2 betrachtet werden kann. — 4. Die verstärkte chlorierende Wrkg. des SO_2Cl_2 bei Ggw. von AlCl_3 erklärt sich aus dieser B. von freiem Cl_2 . — 5. Die katalytische Wrkg. des AlCl_3 gehört demnach nicht zu den „rein katalytischen“, da sich der Katalysator „am Gleichgewicht mitbeteiligt“; sie zeigt aber auch wesentliche Unterschiede von den bisher untersuchten „Übertragungskatalysen“. — 6. Vf. schlägt vor, alle diejenigen Katalysen, welche sich auf eine Vermehrung des Dissoziationsgrades einer der reagierenden Substanzen zurückführen lassen, unter dem Namen „Dissoziationskatalysen“ zusammenzufassen und diese den „Übertragungskatalysen“ an die Seite zu stellen oder als besondere Gruppe unterzuordnen. (Chem.-Ztg. 30. 1225. 8/12. [30/11.] 1906. Danzig-Langfuhr.) LEIMBACH.

A. Kanschegg und H. Malfatti, *Über das lösliche Eisensulfid*. Vorläufige Mitteilung. Vff. haben die von DE KONINCK (Bull. Acad. roy. Belgique 19. 181; C. 1906. I. 964) mitgeteilten Beobachtungen ebenfalls gemacht, doch handelt es sich hierbei nach ihrer Ansicht um eine wirkliche Löslichkeit der höher geschwefelten Sulfide des Eisens in Alkalien, nicht um Lsg. von kolloidalem Eisensulfid. Wenn basische Eisenverb., z. B. das Hydroxyd oder ein Gemenge von basischem Eisenacetat und -phosphat, mit Ammoniumsulfid zerlegt werden, erhält man eine vollständige tiefgrüne, ganz schwach alkal. Lsg. Aus dieser fällt durch viel überschüssiges gelbes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder durch wenig NH_4Cl (in geringerem Maße auch durch andere Neutralsalze) das Eisensulfid vollständig aus. Auch das aus Eisenchlorid u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in gewöhnlicher Weise erhaltene Eisensulfid löst sich nach dem Wegwaschen der Ammoniumsalze nach dem Aufschlännen mit W. und etwas KOH oder NaOH beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen zu einer tiefgrünen Lsg. Eisensulfür selbst besitzt diese Löslichkeit nicht. Die grünen Lsgg. werden beim Kochen mit stärkerem Alkali hell und schließlich unter Hydroxydabscheidung zers., wobei man manchmal ein Zwischenstadium (Hellerwerden der Lsg., die beim Abkühlen wieder grün wird) beobachten kann. Eisensulfide mit höherem S-Gehalt stellen danach schwache SS. dar, welche K- u. Na-, aber keine NH_4 -Salze bilden. Das Alkali bildet offenbar einen notwendigen Bestandteil des l. Eisensulfids, das vielleicht die Zus. eines sulfoeisensauren Alkalis besitzt. — In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß aus den Rückständen von der Dest. des NH_3 nach KJELDAHL sich die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode nicht sicher nachweisen läßt. Dagegen läßt sich durch die übliche Abscheidung der Phosphorsäure als Eisenphosphat, Zers. des Nd. mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unter Zusatz von NH_4Cl u. nachherige Fällung als phosphorsaure Ammoniummagnesia in phosphorhaltigen organischen Substanzen, wie Casein und Derivaten, der Phosphor genau bestimmen. (Z. f. anal. Ch. 45. 747—51. Dez. 1906.) ROTH-Östhen.

The Svedberg, *Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen*. Kolloidale Teilchen, deren Durchmesser kleiner als 4μ ist, zeigen bekanntlich die sogenannte BROWNSche Bewegung. Vf. untersucht diese mittels des Ultramikro-

skeps an Stoffen, die nach der von ihm beschriebenen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3616; 39. 1705; C. 1905. II. 1775; 1906. II. 82) in verschiedenen Lösungsmitteln kolloidal zerstäubt sind. Eine direkte Schätzung der Weglänge ist allerdings nicht möglich, läßt man aber die Fl. langsam abtropfen, d. h. gibt man den Teilchen dadurch eine konstante Translationsgeschwindigkeit, so erhält man im Gesichtsfeld unzählige sinusähnliche Kurven, aus deren Dimension man die Eigenbewegung der Kolloidteilchen abschätzen kann. Es wurden *Platinsole* in *Aceton*, *Äthylacetat*, *Amylacetat*, W., *n-Propylalkohol*, *p-Isobutylalkohol*, *Isoamylalkohol* und *Glycerin* untersucht. Die doppelte Amplitude jedes Teilchens nahm in dieser Reihe bis zum *p-Isobutylalkohol* von $6,2 \mu$ bis $1,1 \mu$ ab, während sie in den beiden letzten Lösungsmitteln nicht mehr nachweisbar wird. Gleichzeitig nimmt in derselben Reihenfolge die Viskosität der Fl. zu. Die Teilchengröße war in allen Lösungsmitteln annähernd die gleiche, nämlich im Mittel $40-50 \mu\mu$. Verss. mit *Calciumsolen* lehren, daß mit abnehmender Teilchengröße die Weglänge zunimmt. Durch Temperaturerhöhung wird die Amplitude vergrößert, entsprechend der Abnahme der inneren Reibung. Die starken Färbungen der *Alkalisole* lassen sich, wie Verss. mit Na in Ä. zeigen, durch ihre Größenverhältnisse und die Bewegung der Teilchen nicht erklären. Aus der Wellenlänge der beobachteten Kurve und der Amplitude läßt sich bei Kenntnis der Translationsgeschwindigkeit die mittlere Geschwindigkeit berechnen; diese ergab sich z. B. für Pt in Aceton für eine vollständige Schwingung zu etwa 0,035 Sek.; in den zäheren Fl. erfolgt die Bewegung langsamer; mit abnehmender Teilchengröße bleibt die mittlere Geschwindigkeit fast konstant. Daraus folgt, daß die Bewegung nicht quasielastischer Natur sein kann.

Vergleicht man die gefundenen Geschwindigkeiten und Massen mit den entsprechenden Zahlen, die RAMSAY für größere Teilchen gefunden hat (Chem. News 65. 90), und berechnet daraus die Geschwindigkeit für ein Teilchen von der Größe einer Pt-Molekel, so erhält man einen Wert, der mit der nach der kinetischen Theorie berechneten Geschwindigkeit einer Pt-Molekel nahezu übereinstimmt. Daraus ist zu folgern, daß die Eigenbewegung der Kolloide als eine Äußerung der allgemeinen Molekularbewegung der Materie zu betrachten ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Z. f. Elektroch. 12. 853—60. 23/11. [24/10.] 1906. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

K. Heine, *Über leichtflüssige Legierungen*. Der Vf. gibt eine Zusammenstellung der Angaben über Legierungen aus Blei, Zinn, Wismut und Cadmium. In einer sich anschließenden Betrachtung wird hervorgehoben, daß die Zuss. nur in %-Zahlen angegeben wären, nicht aber mit den chemischen Symbolen, da stöchiometrische Verhältnisse nicht vorliegen. Ein Zusammenhang zwischen Zuss. und F. einer Legierung ist noch nicht aufgefunden, dagegen nähert sich D. stets dem berechneten Wert. Eine Nachprüfung der zahlreichen Angaben wäre schon aus dem Grunde wünschenswert, da sich viele Daten nicht in Einklang miteinander bringen lassen. (Chem.-Ztg. 30. 1139—43. 17/11. 1906. Berlin-Wilmersdorf.) FRANZ.

Masumi Chikashigé, *Über Wismut-Thalliumlegierungen*. Für die thermische Analyse wurden Mischungen von gleichem Volumen (ca. 30 g) in Jenenser Glasröhren (innerer Durchmesser 1,5 m), die sich, um die Abkühlung zu verlangsamen, in einem zylindrischen Sandbade befanden, im H_2 -Strom geschmolzen und die Abkühlungskurve mittels Thermometer mit besonders kleinem Hg-Gefäß bestimmt.

Bi selbst (F. 269,2°) bildet keine Mischkrystalle. Die Schmelzkurve (s. Original) zeigt drei deutliche Maxima. Das bei 37% Tl entspricht einer Verb. Bi_2Tl_3 (F. 211,7°); weich, ziemlich schwer zu polieren, frisch poliert hellgran und u. Mk. ohne sichtbare Struktur, läuft rasch gelb an und bedeckt sich bei längerem Liegen an der

Luft mit einem weißen Oxyd, bildet Bi-reichere (gesättigter Mischkrystall 35,5% Tl; eutektischer Punkt mit Bi bei 195,4° und 20% Tl) und Bi-ärmere Mischkrystalle (gesättigter 38,5% Tl; eutektischer Punkt mit dem gesättigten Mischkrystall [66,3% Tl] der nächsten Tl-reicheren Reihe bei 53% Tl und 185,9°). Die beiden anderen Maxima bei 88,75 (F. 303,5°) und 98,5% Tl (F. 301,9°) entsprechen den Formeln BiTl_3 , bzw. $\text{BiTl}_{2,5}$, aber nicht chemischen Verbindungen. Verfasser hält die Annahme von HEYCOCK und NEVILLE (J. Chem. Soc. London 65. 31), daß der eigentümliche Verlauf der Schmelzkurve bei Tl-reichen Schmelzen auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, für ausgeschlossen. Hier scheiden sich stets Mischkrystalle ab, und zwischen den beiden Maxima befindet sich ein Minimum mit einer Mischungslücke (gesättigte Mischkrystalle ca. 92 und ca. 93% Tl; eutektischer Punkt bei ca. 93% Tl und 297,2°). Von 93% bis zum F. des Tl (301,0°) fallen die Kurven für Beginn und Ende der Krystallisation zusammen.

Durch Zusatz von Bi wird der Umwandlungspunkt des Tl (231,8°) stark erniedrigt. Die Umwandlungswärme berechnet sich aus der Erniedrigung zu 0,89 cal. pro 1 g Tl, aus den Verhältnissen der Prodd. Krystallisationsdauer $\times$ Abkühlungsgeschwindigkeit zu dem Prod. Umwandlungsdauer $\times$ Abkühlungsgeschwindigkeit, wenn die Schmelzwärme des Tl 5,12 cal. ist, zu 0,85 cal. pro 1 g Tl. Die Umwandlungskurve konnte deutlich bis 97,5% Tl (135°) verfolgt werden. Außerdem wurde bei 88,75% Tl eine geringfügige Umwandlung (bei 47°) erhalten, sowie zwischen 75% (92,7°) und 60% Tl (81°) eine Umwandlungskurve, welche vielleicht auf die B. der Verb. BiTl_3 aus den Mischkrystallen von 74,6—66,3% Tl zurückzuführen ist. Die Umwandlungen bei 88,75 und 98,5% Tl vollziehen sich nicht so wie bei chemischen Verb. (Z. f. anorg. Ch. 51. 328—35. 8/12. [6/10.] 1906. Göttingen. Univ.-Inst. f. anorg. Ch.)

GROSCHUFF.

Rudolf Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Silber. Die Ausarbeitung des Schmelzdiagramms geschah wie bei den Pd-Cu-Legierungen (vgl. S. 87). Das verwendete Ag war chemisch rein (F. 961°).

Pd und Ag bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Schmelzkurve von Pd-Ag ist im Gegensatz zu der von Pd-Cu konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt.

Alle Schliffe zeigten ungeätzt ein durchaus homogenes Aussehen und nach dem Ätzen mit verd. HNO_3 oder verd. Königswasser das Bild eines Konglomerats von Mischkrystallen mit nicht ausgeglichenen Konzentrationen ohne eine Spur eines fremden Strukturelements. Die äußere Umgrenzung der Krystallpolygone war nach Ätzen mit HNO_3 heller als das Innere (sehr scharf bei Schliffen von 30—70% Pd zu sehen), während man das Umgekehrte erwarten sollte, da die Angreifbarkeit durch HNO_3 mit steigendem Pd-Gehalt abnimmt und bei allen Konzentrationen sich (nach dem Diagramm) zuerst Pd-reichere Krystalle ausscheiden müssen.

Die Härte der Legierungen stieg mit zunehmendem Pd-Gehalt von der des Ag (etwas unter 3) allmählich zu der des Pd (3 nach der MOHSSchen Skala). (Z. f. anorg. Ch. 51. 315—19. 8/12. [13/9.] 1906. Göttingen. Univ.-Inst. f. anorg. Chemie.)

GROSCHUFF.

Rudolf Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Gold. Die Schmelzvers. sind wie bei Cu-Pd (vgl. S. 87) ausgeführt. Pd und Au bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Schmelzkurve ist wie bei den Pd-Ag-Legierungen (s. vorst. Ref.) und im Gegensatz zu den Pd-Cu-Legierungen konkav zur Konzentrationsachse; die Schmelzkurve von Pd-Ag steht bezüglich ihrer Krümmung ziemlich in der Mitte zwischen den der beiden anderen Systeme. Der F. des Pd wird durch Zusatz von 10% Cu um 94°, 10% Ag um 26°, 10% Au um 7° erniedrigt; 10% Pd erhöhen den F. des Cu um 7,0°, Ag um 98,5°, Au um 207,0°. Das Krystal-

lisationsintervall nimmt bei Pd-Au mit steigendem Pd-Gehalt kontinuierlich ab (bei 80% Pd so gut wie Null); bei Pd-Cu findet sich dagegen das kleinste Intervall auf der Pd-armen Seite; von Pd-Ag unterscheiden sich beide Systeme durch die im allgemeinen relativ geringere Größe der Intervalle.

Die Schliffe der Pd-Au-Legierungen zeigten getüßt entsprechend den kleinen Krystallisationsintervallen im allgemeinen einen hohen Grad von Homogenität und dieselbe auffallende Erscheinung wie die Pd-Ag-Schliffe, daß die Krystalle dunkel statt hell umrandet sind.

Die Pd-Au-Legierungen sind schon von 10% Pd ab fast weiß. Ihre Härte stieg mit zunehmendem Pd-Gehalt von der des Au ($2\frac{1}{2}$) auf etwa $3\frac{1}{2}$ bei ca. 70% Pd, um dann auf die des Pd (ca. 3) zu fallen.

Das gleichartige Verhalten von Cu, Ag, Au gegenüber Pd geht noch über die TAMMANNsche Regel (Z. f. anorgan. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475) hinaus, daß die Glieder einer natürlichen Elementengruppe entweder alle oder keines derselben Verbh. mit einem beliebigen Elemente bilden. (Z. f. anorg. Ch. 51. 391—96. 8/12. [10/10.] 1906. Göttingen. Univ.-Inst. f. anorg. Ch.) GROSCHUPF.

Organische Chemie.

A. Haller, *Über die Alkoholyse der Fette*. Ersetzt man die stark verd. wss. S. durch A., welcher eine geringe Menge S. enthält, so vollzieht sich eine Spaltung des Fettes, welche derjenigen völlig analog ist, die durch angesäuertes W. bei hoher Temperatur hervorgerufen wird, mit dem Unterschiede, daß das eine Verseifungsprod., die S., sich mit dem A. zu einem Ester verbindet. Es tritt also unter diesen Bedingungen eine Alkoholyse ein:



Am besten läßt sich die Alkoholyse mit absol. Methylalkohol, welcher 1—2% wasserfreie HCl enthält, ausführen. Handelt es sich um Fette, welche reich an SS. mit wenig hohem Mol.-Gew. sind oder Glyceride von Oryssäuren enthalten, so erhitzt man die völlig wasserfreien Fette mit der doppelten Menge 1—2%ig. absolut-methylalkoh. HCl am Rückflußkühler, bis die M. homogen geworden ist, gießt die Fl. in Kochsalzlag. und fraktioniert die sich ausscheidenden Ester ev. im Vakuum. Läßt sich trotz längeren Kochens eine homogene Flüssigkeit nicht erzielen, so gießt man die obere Schicht ab u. behandelt das zurückbleibende Fett mit neuen Mengen alkoh. HCl. Diese Arbeitsweise ist bei den Fettsäuren $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ bis zur Laurinsäure ohne weiteres anwendbar, dagegen gelingt es auf diese Weise nicht, die Myristin-, Palmitin- und Stearinsäuremethylester völlig von dem anhaftenden Ölsäureester zu trennen. Um letzteres zu erreichen, muß man die betreffenden Fraktionen durch Eis stark abkühlen u. die auskrystallisierenden Myristin-, Palmitin- und Stearinsäureester durch Abfiltrieren oder Aufstreichen auf Ton von dem fl. Ölsäureester befreien. Ein reinerer als 95—96%ig. Ölsäureester ließ sich jedoch nicht erhalten. — Handelt es sich um trocknende Öle, bei denen eine wiederholte Behandlung mit alkoh. HCl leicht zu einer Oxydation u. Polymerisation führt, so empfiehlt es sich, die Alkoholyse in Ggw. von Ä., Bzl. oder CO_2 auszuführen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende. Alle Glyceride können der Alkoholyse unterworfen werden, u. zwar spalten sich diejenigen mit niedrigerem Mol.-Gew. leichter, als diejenigen mit höherem Mol.-Gew., und die in A. l. Fette (Ricinusöl) wiederum leichter, als die in A. unl. Fette. Die Alkoholyse wird erleichtert, wenn man in Ggw. eines Fettlösungsmittels arbeitet. Die Überführung der Fette in Glycerin und Ester ist ein sehr bequemer Weg zur Darst. gewisser

Ester und eine neue Methode zur qualitativen Analyse dieser Substanzen. Da sich die Alkoholyse in Ggw. von nur wenig S. und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollzieht, so ermöglicht sie es, auf die in dem Naturprodd. in sehr geringer Menge enthaltenen, ihnen ihren charakteristischen Geruch und Geschmack verleihenden Körper zu achten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 657—61. [5/11.* 1906].) DÖSTERBEHN.

Emil Bürgi, *Über Tetramethylarsoniumjodid und seine pharmakologische Wirkung.* Zur Darst. des Tetramethylarsoniumjodids, $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$, wurden 4 g As und 16 g Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Glasrohr zweimal 24 Stdn. lang auf 220° erhitzt, die Doppelverb. $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J} + \text{AsJ}_3$ mit h. A. ausgezogen, die Lag. warm filtriert und eingedampft. Es schieden sich lange Nadeln von grünlicher Farbe aus, die mit konz. NaOH bis zum Schmelzen der grauweiß werdenden Substanz gekocht wurden. Die Masse wurde nach dem Erkalten filtriert, der Rückstand in h. W. gel., filtriert, mit CO_2 behandelt, filtriert und eingedampft, der Rückstand wiederholt mit h. A. ausgezogen, das alkoh. Extrakt auf die Hälfte eingedampft, worauf das $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ auskrystallisiert. 80 g Doppelverb. liefern durchschnittlich 20 g Substanz. Krystallisiert aus h. Methylalkohol in schönen Tetraedern. Weiße Substanz, die sich im Lichte langsam rotbraun färbt. Ll. in W., die Lag. ist ziemlich beständig, in k. A. unl., in Ä., Chlf. unl. — Alkalien, verd. Mineralsäuren, konz. HCl verändern die wss. Lag. nicht, konz. HNO_3 färbt sie gelb, konz. H_2SO_4 schwärzt sie. Eisenchlorid und HCl geben einen violettbraunen, Eisenchlorid gibt einen braunroten, CaSO_4 einen braunen, Sublimat oder Bleiacetat einen gelbgrünen, Silbernitrat einen weißen, Platinchlorid einen schwarzen, Kaliumwismutjodid einen rotbraunen, Kaliumcadmiumjodid einen weißen, krystallinischen, Kaliumquecksilberjodid einen gelbgrünen, Phosphorwolframsäure einen weißen, Pikrinsäure einen gelblichen Nd.

Was die physiologischen Wrkkg. des Tetramethylarsoniumjodids anlangt, so zeigen die Vers., daß dasselbe zentral lähmende und curareartige Eigenschaften hat, und nicht auf das Herz des Frosches und des Kaninchens wirkt. Im Organismus (des Kaninchens) wird es nur zu einem geringen Teil zerlegt, der größere Teil geht unverändert in den Urin über; demgemäß hat es auch keine Arsenwrkg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 101—14. 22/11. 1906. Bern. Inst. f. med. Chemie u. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

P. Freundler, *Über die Chlorierung des Paraldehyds und über das Butyrychloral.* Vf. bestätigt die Angaben von PINNER (LIEBIGS Ann. 158. 41; 179. 24) über die Chlorierung des Paraldehyds und zeigt sodann, daß sich das Butyrychloral, noch mehr dessen Hydrat, wie eine Art zweibasischer S. verhält. Wird die sd. alkoh. Lag. des Alkoholats des Butyrychlorals mit HCl-Gas gesättigt, so entsteht Trichlorbutyryracetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Fl., $\text{Kp}_{10-11} 122-124^\circ$. In analoger Weise erhält man aus der Acetamidverb. des Butyrychlorals, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, den Äthyläther dieser Verb., $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{Kp}_{15-16} 163-164^\circ$, Prismen aus Bzl. + Pae., F. 86° , liefert bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Butyrychloral, A. und NH_3 . Bei den Verbh. des Butyrychlorals mit Acetamid und Benzamid konnte Vf. die von SCHIFF angegebene Isomerie nicht bestätigen. Die Acetamidverb. schm. bei $206-208^\circ$ und nicht bei 170° , die Benzamidverb. bei $176-178^\circ$ und nicht bei 148° . — Das Chloral und Bromal scheinen wie das Butyrychloral acetalisiert werden zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 682—84. [5/11.* 1906].) DÖSTERBEHN.

S. Fokin, *Die Rolle der Metallhydride bei Reduktionsreaktionen und neue Daten*

zur Erklärung der Frage über die Zusammensetzung einiger Fette und Trans. Berichtigung sinnentstellender Druckfehler in der Arbeit aus Z. f. Elektroch. 12. 749; C. 1906. II. 1641. (Z. f. Elektroch. 12. 795. 26/10. 1906.) HAHN.

Eyvind Böttker, *Über Adipinsäureanilid. Zur Berichtigung.* Vf. hat übersehen, daß das von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2765; C. 1906. II. 1247) beschriebene Adipinsäureanilid schon 1902 von BALBIANO (Gaz. chim. Ital. 32. I. 487; C. 1902. II. 402) dargestellt worden ist, jedoch anscheinend nicht ganz rein (F. 233° statt 240°) und nach einem weniger einfachen Verfahren.

Nach einer persönlichen Mitteilung des Vfs. an die Redaktion ist das Adipinsäureanilid vor BALBIANO auch schon von BOUVEAULT u. TETRY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 444; C. 1901. I. 1151) dargestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4003. 24/11. [8/11.] 1906. Paris.) HAHN.

Fr. Kutscher, *Notis sur Kenntnis des Novains.* In dem Destillationsrückstand des Novains bei der Dest. mit Baryt (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 47; C. 1906. II. 1395) ist ein charakteristisches Spaltungsprod. des Novains, wahrscheinlich Crotonsäure enthalten. Um die Säure darzustellen, nimmt man den Rückstand mit h. W. auf, entfernt das überschüssige Barium mit CO_2 , engt die Fl. stark ein, versetzt mit H_2SO_4 , erschöpft mit Ä., der nach dem Verdunsten die deutlich nach Buttersäure riechende Säure zurückläßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 484. 23/11. [7/10.] 1906.)

RONA.

Herrmann Großmann u. Bernhard Schück, *Zur Kenntnis des Guanidincarbonats, seine Bestimmung und Verwendung in der Analyse.* Die Eigenschaften des Guanidincarbonats lassen sich am besten erklären, wenn man es nach OSTWALD als Salz einer Ammoniumbase mit fünfwertigem N auffaßt, es wäre dann als Guanidiniumcarbonat (Chem.-Ztg. 29. 1083; C. 1905. II. 1317) zu bezeichnen und demnach als Carbonat der einsäurigen Base Guanidiniumhydroxyd anzusehen. In dieser Form käme die Ähnlichkeit des Salzes mit den Alkalicarbonaten zum Ausdruck, denn wie diese kann es zur Fällung von Schwermetallsalzen benutzt werden. Die Ndd. von Cu, Co und Ni lösen sich in der Hitze, vielleicht durch Einw. von NH_3 , teilweise auf, dagegen sind die des Mg, Zn, Cd und Mn auch in der Hitze unl. Für die drei letzteren Metalle ist Guanidincarbonat ein empfehlenswertes, quantitatives Fällungsmittel, der Mg-Nd. ist sehr schlecht filtrierbar. Al-Salz wird gefällt und beim Erhitzen im Überschuß unter CO_2 -Entw. wieder gelöst; hier liegt eine B. von Aluminat vor, da durch NH_4Cl wieder gefällt wird, was für die starke basische Natur des Guanidins spricht. — Die quantitative Best. des Guanidincarbonats erfolgt alkalimetrisch in der Kälte mit Methylorange als Indicator. Das technische Prod. enthält 98,63% Reinsubstanz. — Aus dem Guanidiniumsulfat und Aluminiumsulfat wird ein Salz, $(\text{CH}_5\text{N}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, erhalten, farblose, sechseckige, luftbeständige Platten aus Wasser, das in der Zus. von den Alaunen abweicht. Die Darst. eines Doppelsalzes mit CuSO_4 gelang nicht. (Chem.-Ztg. 30. 1205—6. 5/12. 1906. Berlin.) FRANZ.

Otto H. Witt u. Alfred Utermann, *Ein neues Nitrierungsverfahren.* Bei der Nitrierung aromatischer Substanzen mit HNO_3 ist der Ort des Eintritts der NO_2 -Gruppe oder das relative Mengenverhältnis gleichzeitig gebildeter Isomeren oft von dem zugesetzten wasserentziehenden Mittel abhängig. Besonders gut sind die Verhältnisse bei der Nitrierung des Anilins und dessen Acylderivaten mit HNO_3 oder $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ bekannt. Vf. studieren die Einw. von HNO_3 auf Anilin, bzw. Acetanilid bei Abwesenheit stärkerer Mineralsäuren. — Versetzt man 45 g Acetanilid in 22 g Eg. mit einer k., heiß bereiteten Lsg. von 23 g HNO_3 (D. 1,5) und 1 g

Harnstoff (zur Zerstörung der HNO_3) in 23 g Eg. unter Kühlung, so entsteht ein Gemisch von 3 Tln. o- und 1 Tl. *p*-Nitroacetanilid. Die übliche Trennung durch Verseifung und Wasserdampfdest. hat den Übelstand, daß o-Nitranilin nicht besonders gut mit Wasserdampf flüchtig ist und sich in W. ziemlich löst, und daß ferner *p*-Nitroanilin durch das lange Kochen leidet. Die Vff. behandeln das aus dem Nitriergemisch durch Eis ausgefüllte Rohprod. bei 0° mit 10%ig. KOH, die auch bei 1-stünd. Einw. nicht merklich verseift, aber das o-Nitroacetanilid sehr leicht mit rotgelber Farbe löst, während die *p*-Verb. fast unl. ist. Das im Filtrat befindliche o-Nitroacetanilid wird durch 24-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur unter Abscheidung von reinem o-Nitroanilin verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3901—5. 24/11. [14/11.*] 1906. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BLOCH.

G. Ponzio, Über eine neue Darstellungsweise sogenannter primärer Dinitro-kohlenwasserstoffe. (Gas. chim. ital. 36. II. 588—99. — C. 1906. II. 1003.)

ROTH-Cöthen.

C. A. Bischoff u. E. Fröhlich, Spaltungen von *N,N'*-Diarylmethylendiaminen. Nach BISCHOFF und v. HEDENSTRÖM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3440; C. 1902. II. 1303) geben Methylenbasen mit aromatischen Radikalen, $\text{CH}_2(\text{NHR})_2$, mit Diphenyloxalat Oxalylarylamide, $(\text{CO}\cdot\text{NHR})_2$. Neben diesen entstehen nach den Vff. Oxybensylaminderivate, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{NHR}$. Unter Umständen tritt, namentlich beim *p*-Tolylderivat, eine Kondensation des Restes der sekundären Base zur tertiären (s. Formel) ein. — Bei dem Vers., aus Phenol und sekundären Methylenbasen Oxybensylaminderivate darzustellen, wurde teils das carbolesure Salz der Base erhalten, teils dest. das Gemisch der Komponenten unter gleichzeitiger B. von Oxybensylamin. Der Eintritt des Methylens in den Phenolkern erfolgt meist in o-Stellung; bei $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, o- $\text{OH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ und *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ liegen Andeutungen auch für den in *p*-Stellung vor. — Anilinphenolat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, durch Mischen der w. Lsg. der Komponenten erhalten; Blättchen aus Lg., F. 32°, dest. zwischen 181—184°. — Phenol. Nadeln aus Lg., l. in k. Lg. — Anilin. In w. Lg. l. — Methylendiamlin wird beim Kochen mit Aceton, auch in Ggw. von alkoh. KOH, und mit Essigester nicht verändert. Oxalsäureester spaltet bei 180° A. ab u. gibt gelbe, flockige Massen. In Bal.-Lsg. entsteht Oxanilid u. ein Gemisch der tertiären Anhydrobasen. In derselben Weise wirken Malonsäure und Bernsteinsäureester. Benzaldehyd führt zu tertiären Basen.

N,N'-Diphenylmethylendiamin, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})_2\text{CH}_2$. Die Base gibt bei 2-stdg. Erhitzen mit Phenol auf 200° Anilinphenolat, o-Oxybensylanilin u. *p*(*p*)-Oxybensylanilin, die durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck, bzw. KrySTALLISATION getrennt werden. — *p*(*p*)-Oxybensylanilin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$. Mkr. Prismen aus Bzl., F. 156°. — Das o-Oxybensylanilin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, entsteht bei 3-stdg. Kochen der Base mit Phenol in Xylollsg.; unregelmäßig begrenzte Blättchen aus wss. A., F. 113°, färben sich an der Luft gelb. — 1,3-Dioxybensylanilin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Base und Resorcin in acetonhaltigem Bzl.; Kristallpulver, das aus mkr. Stübchen besteht, aus Aceton durch Lg., färbt sich bei 150° braun, schm. bei 159°, l. in Aceton, A., Ä., in der Wärme in Bzl. und Xylol, unl. in W. und Lg. — Bei 3-stdg. Kochen der Base mit Oxalsäurediphenylester in Xylol wird Oxanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, das sich auch aus Anilin und Oxalsäurediphenylester darstellen läßt, und o-Oxybensylanilin erhalten. Letztere Verb. entsteht auch aus der Base, dem Ester und Na-Phenolat in sd. Bzl. — Bei der Dest. der Base mit Na-Phenolat oder beim Kochen dieses Gemisches mit Bzl. spaltet sich Anilin ab.

Methylendi-o-toluidin, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH})_2\cdot\text{CH}_2$. Man erhält die Base, wenn man zu einer 40%ig. wss. Formaldehydlsg., die mit 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt

ist, unter Eiskühlung eine wss. Lsg. von salzsaurem o-Toluidin hinzutropfen läßt. Sie wird aus Lg. umkrystallisiert. — Durch Umsetzung der Base mit Phenol in sd. Bzl. wird das *o-Oxybensyl-o-toluidin* (Tafeln aus Lg., F. 40–50°) nur in sehr geringer Menge erhalten. — Beim Kochen der Base mit Oxalsäurediphenylester in Bzl.-Lsg., sowie aus o-Toluidin u. dem Ester in sd. Bzl. entsteht das *Oxal-o-toluid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$; schiefwinklige, vierseitige Tafeln oder Stäbchen aus Eg., F. 210°; l. in h. Eg., Chlf., Bzl., wl. in A., Aceton, Ä., W. u. Lg. — Methylendi-p-toluidin. Die Base gibt mit Phenol in sd. Xylol das *o-Oxybensyl-p-toluidin*, $C_{14}H_{14}ON$; sechseckige Tafeln, F. 121°; l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, Eg., HCl, Alkalien; unl. in Lg. u. W.; färbt sich an der Luft gelb. — Aus der Base entsteht mit Resorcin in sd. Bzl. das *m-Dioxybensyl-p-toluidin*, $(HO)_2C_6H_3-CH_2-NH-C_6H_4-CH_2$; Stäbchen und Platten aus Aceton und Lg., F. 165°; l. in NaOH, HCl, Aceton, w. Bzl., A., Chlf., Ä. und Xylol, wl. in Lg. und W.; färbt sich an der Luft gelb. — Die Base setzt sich mit Oxalsäurediphenylester in sd. Xylol zum *Oxalsäure-p-toluid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, um, das auch aus p-Toluidin u. dem Ester in sd. Xylol erhalten wird; vierseitige, schiefwinklige Tafeln aus h. Eg., F. 266°; unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Aus den Xylolmutterlauge der ersten Darst. konnte ein *Anhydroformtoluidin*, $(C_6H_5N)_n$, F. 160–175°, vermutlich ein Gemisch der tertiären Basen von FF. 127–128° und 212–223°, krystallinisch abgeschieden werden. Ein Oxybensylderivat konnte hier in analysenreinem Zustande nicht gewonnen werden.

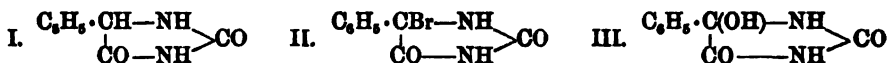
Methylendi-o-anisidin, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH_2$. Kp.₁₅. 160°. — Bei 3-stdg. Erhitzen der Base mit Phenol auf 180–200° entsteht das *p(?) Oxybensyl-o-anisidin*, $C_{14}H_{14}O_2N$; Stäbchen aus Bzl., F. 125°, l. in Ä., Aceton, Bzl., NaOH, HCl, h. Chlf., wl. in Lg.; färbt sich an der Luft rot. — Aus der Base u. Phenol in sd. Bzl. wird das *o-Oxybensyl-o-anisidin*, $C_{14}H_{14}O_2N$, gewonnen; sechseckige, längliche Prismen und Stäbchen aus A., F. 70–71°; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; färbt sich an der Luft gelb. — Die Base gibt mit Oxalsäurediphenylester in sd. Xylol das *Oxal-o-anisidid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, das auch aus dem Ester und o-Anisidin in sd. Xylol entsteht; schiefwinklige, vierseitige u. sechseckige Tafeln aus h. Eg., F. 246°; unl. in Lg., A., Ä., HCl, NaOH; wl. in Aceton, l. in Chlf., h. Bzl., Xylol u. Eg. — Methylendi-p-anisidin. Das beim Zusammenschmelzen von p-Anisidin und Phenol gewonnene *p-Anisidinphenolat*, $C_{12}H_{12}O_2N$, krystallisiert aus Ä. in Prismen, F. 60°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — Aus der Methylenbase und Phenol in sd. Xylol entsteht das *o-Oxybensyl-p-anisidin*, $C_{14}H_{14}O_2N$, das sich auch in geringer Menge aus der Base und Phenol bei 180° zu bilden scheint; sechseckige Tafeln, F. 127–128°. — Beim Erhitzen der Base mit Oxalsäurephenylester wird das *Ox-anisidid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, erhalten; sechseckige Tafeln, F. 260–261°; etwas l. in Xylol und Eg., sonst wl. Dieselbe Verb. entsteht aus o-Anisidin und dem Ester in sd. Xylol, sowie neben dem zuletzt beschriebenen Oxybensylanisidin aus der Methylenbase und dem Ester in sd. Xylol. — Aus der Base und Resorcin in Bzl. wird das *1,3-Dioxybensyl-p-anisidin*, $C_{14}H_{14}O_2N$, gewonnen; unregelmäßige, begrenzte Blättchen aus A., färbt sich bei 140°; schm. bei 149°; l. in A., Ä., w. Aceton, Eg., HCl, Alkalien; wl. in Bzl., Xylol, Chlf., Lg.

Methylendi-p-phenetidin, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH_2$. F. 89°; Kp. 240–250° unter Zerr.; Kp.₁₅. 174°. — Das bei der Dest. von p-Phenetidin u. Phenol erhaltene *carbonsaure Phenetidin* krystallisiert aus Lg. in Nadeln vom F. 52°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln. — Aus der Methylenbase und Phenol in sd. Bzl. entsteht das *p(?) Oxybensyl-p-phenetidin*, $C_{15}H_{16}O_2N$, das sich auch neben dem obigen carbonsauren Salze gleichzeitig mit der entsprechenden o-Verb. aus Phenol und der Base bei 200° zu bilden scheint. Prismen aus wenig h. A. durch h. W., F. 106°; l. in NaOH, HCl, A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton u. Eg., wl. in W. u. Lg. — Das *Oxal-p-phenetidid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, entsteht aus der Methylenbase u. Oxalsäurediphenylester

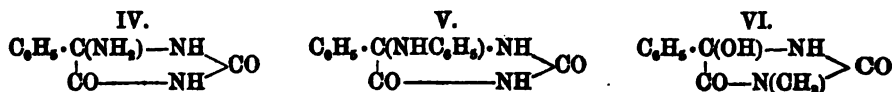
bei 110° oder in sd. Xylollsg., in letzterem Falle neben geringen Mengen des obigen p-Oxybenzylderivates, sowie aus p-Phenetidin und Oxalsäurediphenylester in sd. Xylol; Nadeln oder sechseckige Tafeln, F. 261°. — Die Methylenbase gibt mit Resorcin in sd. Bzl. das 1,3-Dioxybenzyl-p-phenetidid, $C_{15}H_{17}O_2N$; unregelmäßige Blättchen aus Aceton durch Lg., F. 156°; l. in NaOH, HCl, A., Aceton, Eg., wl. in Lg., Ä., Bzl.; färbt sich an der Luft gelb.

Beim Erhitzen von Methylanilin mit Oxalsäurediphenylester auf 200° entsteht ein Gemisch von *Methyloxamilsäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, u. *Dimethyloxamid*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO]_2$, von denen das letztere sich aus dem erhaltenen Öl krystallinisch abschied. — Aus Phenylhydrazin u. Diphenyloxalat in sd. Bzl. wird das *Oxalyldiphenylhydrazin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, gewonnen; Krystalle aus Eg., F. 280°; kaum l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Aus Benzylanilin und Diphenyloxalat entstehen in sd. Bzl.-Lsg., sowie beim Erhitzen unter 50 mm Druck auf 110–130° der *Benzylloxamilsäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$; Prismen aus Bzl. und Lg., F. 93–94°; l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Lg. — Diphenylamin gibt beim Erhitzen mit Diphenyloxalat auf 180° neben Phenol den *Phenylloxamilsäurephenylester*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, der sich auch aus den beiden Verbh. in sd. Bzl.-Lsg. bildet; Prismen aus Bzl. u. Lg., F. 127–128°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Lg. — Carbazol reagiert nicht mit Diphenyloxalat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3964–81. 24/11. [8/11.] 1906. Riga. Synthet. Lab. d. Polytechn.) SCHMIDT.

S. Gabriel, *Über die Einwirkung des Broms auf α -Lactylharnstoff und verwandte Verbindungen*. II. Im Anschluß an die früheren Unters. (LIEBIGS Ann. 348. 50; C. 1906. II. 766), in denen gezeigt worden ist, daß α -Lactylharnstoff und einige seiner Homologen durch Brom unter Kohlenstoffverknüpfung in dimolekulare Verbh. übergeführt werden, hat Vf. gefunden, daß auch *c-Phenylhydantoin* (I.) in



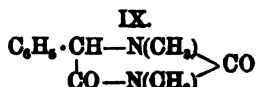
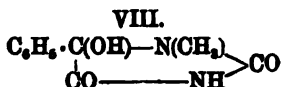
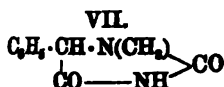
ein komplizierteres Molekül übergeht, das aber anders gebaut ist, als nach den Beobachtungen beim α -Lactylharnstoff und seinen Homologen zu erwarten war. — *c-Phenylbromhydantoin*, $C_6H_5N_2O_2Br$ (II.). Aus 1,8 g Phenylhydantoin in 6 ccm Eg. mit 2 g Brom in 4 ccm Eg. auf dem Wasserbade. Säulen oder Täfelchen, F. ca. 200–210° unter Schäumen. Das Halogen ist äußerst leicht austauschbar. — *c-Phenyloxyhydantoin*, $C_6H_5N_2O_3$ (III.). Aus voriger Verb. beim Lösen in h. W. Nadeln aus W., F. 188°, ll. in h. W. und Eg., wl. in Bzl. und Ä., unl. in Lg. Liefert mit HBr in Eg. die Bromverb. zurück. Zerfällt beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 160° in NH_3 , CO_2 und Benzoylameisensäure. — *c-Phenylaminohydantoin*, $C_6H_5N_2O_3$ (IV.). Aus 4 g der Bromverb. mit 40 ccm alkoh. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur. Oktaederähnliche Krystalle, Nadeln oder sechseckige oder quadra-



tische Platten aus Essigester. Sintert über 160°. F. 285° nach vorheriger Dunkel-färbung, l. in sd. A., unl. in Ä. u. W., swl. in Bzl., l. in Mineralsäuren, Alkalien und Soda; wird durch Eg. aus der alkal. Lsg. gefällt. Nitrat, $C_6H_5N_2O_3 \cdot HNO_3$. Nadeln, swl. in W., F. 199–200° unter Schäumen. Beim Kochen mit W. geht die Base in Phenylorxyhydantoin über. — *c-Phenylanilidohydantoin*, $C_{15}H_{15}N_2O_3$ (V.). Aus Phenylbromhydantoin beim Erwärmen mit Anilin. Flache Nadeln, F. 295–300°

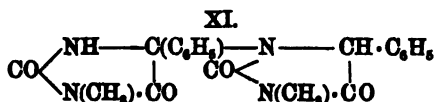
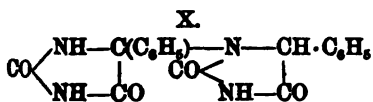
unter Zers., ll. in HCl, wl. in sd. W., zwl. in sd. A., l. in Alkali; wird durch Salmiak gefällt.

α_1 -Methyl-*c*-phenyloxyhydantoin, $C_{10}H_{10}N_2O_3$ (VI.). *n*-Methyl-*c*-phenylhydantoin (0,6 g) wird mit Eg. (1,5 ccm) und Brom (0,75 g) in Eg. erwärmt, eingedampft und der Rückstand mit W. gekocht. Quadratische oder längliche Tafelchen, F. 128 bis 129°. — α_2 -Methyl-*c*-phenylhydantoin, $C_{10}H_{10}N_2O_3$ (VII.). 120 ccm 1,5-n. alkoh. KOH werden mit 10,8 g Methylaminchlorhydrat geschüttelt, mit 24 g Mandelsäurenitril unter Druck auf 70–80° erwärmt (4 Stdn.), eingedampft, in verd. HCl gelöst und alkal. gemacht. Das ausgeschiedene Öl wird in konz. HCl gelöst u. mit HCl-Gas gesättigt. Das auskristallisierte Sarkosinamidchlorhydrat wird in 30 g h. W. gelöst, mit 3 g Kaliumcyanat in 30 ccm W. erwärmt u. eingedampft. Nadeln aus sd. W., F. 177°, l. in Alkali. — α_2 -Methyl-*c*-phenyloxyhydantoin, $C_{10}H_{10}N_2O_3$ (VIII.). Aus 0,6 g Methylphenylhydantoin und 0,5 g Brom in Eg. durch Erhitzen auf 100°,



Eindampfen u. Lösen des Bromkörpers in sd. W. Zugespitzte, flache Nadeln aus W., F. 167–168°. — $\alpha_1\alpha_2$ -Dimethyl-*c*-phenylhydantoin, $C_{11}H_{11}N_2O_3$ (IX.). Aus 0,95 g α_2 -Methylphenylhydantoin und 0,12 g Natrium in 11 ccm Methylalkohol und 1 ccm Jodmethyl beim Erwärmen. Sechseckige Prismen aus sd. W., F. 108–109°.

Diphenylhydantil¹⁾, $C_{12}H_{11}N_2O_4$, entsteht, wenn man 1,8 g Phenylhydantoin in 6 ccm Eg. mit 0,8 g Brom in Eg. auf 100° erhitzt. Mkr., vier- und sechseckige Tafelchen, unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkali, F. ca. 336–338° unter Zers. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Erhitzen von 0,5 g Bromphenylhydantoin mit 0,35 g Phenylhydantoin in 2,5 ccm Eg. Nach den weiter unten beschriebenen Umsetzungen muß das Diphenylhydantil die Formel X. haben.



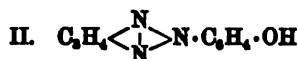
Es entsteht auch aus Phenylhydantoin mit Phenyloxyhydantoin beim Erhitzen auf 160° oder beim Erhitzen in wss. Lsg. oder in Eg. mit oder ohne HCl oder HBr. Phenyloxyhydantoin liefert allein beim Erwärmen mit HJ ebenfalls Diphenylhydantil. Beim Erhitzen mit rauch. HCl zerfällt Diphenylhydantil unter B. von CO_2 , NH_3 , Benzoylameisensäure u. Phenylaminoessigsäure. Kocht man Diphenylhydantil (0,9 g) mit 7 ccm 2% Natrium enthaltendem Holzgeist, 12 ccm W. und 1 ccm Jodmethyl, so entsteht Dimethyldiphenylhydantil, $C_{20}H_{19}N_4O_4$ (XI.). Nadeln aus Nitrobenzol, F. ca. 330° nach partiellem Sublimieren, unl. in den meisten Lösungsmitteln und Alkali. Dieselbe Verb. entsteht, wenn man 2,4 g α_1 -Methylphenylhydantoin mit 1,2 g Brom in Eg. erwärmt. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert diese Verb. Benzoylameisensäure und α_2 -Methylphenylhydantoin. Verss. zur Synthese weiterer Diphenylhydantile aus Phenylbromhydantoin mit den drei Methylphenylhydantoinen lieferten nur Diphenylhydantil und Dimethyldiphenylhydantil. Die von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2324) unter dem Namen *Pseudophenylhydantoin* beschriebene Verb. hat sich als identisch mit dem Diphenylhydantil erwiesen (s. folgende Abhandlung). (LIEBIGS Ann. 350. 118–34. 20/10. [22/7.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

¹⁾ Die Verb. kann auch *Diphenylisoallitursäure* als Derivat der Isoallitursäure von SIMMONSEN (LIEBIGS Ann. 333. 107; C. 1904. II. 898) genannt werden. (Nachträgliche Bemerkung des Vfs.)

A. Pinner, *Über die sogen. Pseudohydantoine*. Im Anschluß an das am Schluß vorstehender Arbeit mitgeteilte Resultat hat Vf. die Zers. des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2320) von ihm beschriebenen sogen. *n*-Äthylphenylpseudohydantoins mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nochmals untersucht und kommt ebenfalls zu dem Schluß, daß die sogen. *Pseudohydantoine* aus der Literatur zu streichen sind, da dieselben mit den *Hydantilen* von GABRIEL identisch sind. Das sogen. *n*-Äthylphenylpseudohydantoin liefert mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Benzoylameisensäure und *n*-Äthylphenylhydantoinensäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COOH})\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (die früher irrtümlich als Mandelsäure angesehen worden war). Prismen, F. 133–135° unter Zers. — Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}$. Krystalle aus W., sll. in h. W. Das sogen. *n*-Äthylphenylpseudohydantoin (angeblich $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$) ist also *Diäthyläthylphenylhydantoin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Ebenso ist das sogen. *Styrylpseudohydantoin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, *Dicinnamylhydantoin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$. (LIEBIGS Ann. 350. 135–40. 20/10. [22/7.] 1906.)
POSNER.

Eug. Grandmougin, *Reduktion von Nitroasokörpern mit Natriumhydrosulfit*. III. Mitteilung über Hydrosulfite. (Mitbearbeitet von E. Bodmer.) (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2494; C. 1906. II. 832; ferner S. 46.) *m*- und *p*-Nitroasoverbb. werden durch Natriumhydrosulfit in normaler Weise unter B. von *p*-Diaminen gespalten; *o*-Nitroasoverbb. liefern unter partieller Reduktion und Ringschließung *Asimidoxyde*. — Die Na-Salze der *Benzol*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzolasosalicylsäure geben mit sd. Natriumhydrosulfitlg. *p*-Aminosalicylsäure u. Anilin, bezw. *m*- u. *p*-Phenylendiamin. — Beim Kochen einer Lösung von 2 g *o*-Nitrobenzolasophenol in 15 g A. mit 7,5 g Natriumhydrosulfit in 30 g W. entsteht *p*-Oxyphenylariminobenzoloxyl (*Phenylaminrosophenol*), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ = I.; fast weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 232 bis 233°, unzers. flüchtig; gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine *Acetylverb.* (weiße Nadeln aus verd. A., F. 176°), mit SnCl_2 und HCl *p*-Oxyphenylphenotriazol (*Phenolphenotriazol*), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_3$ = II.; weiße Nadeln (aus verd. Alkohol),



F. 219°. — *p*-Acetoxyphenylphenotriazol, weiße Nadeln, F. 141°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3929–32. 24/11. [12/11.] 1906. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.)
BLOCH.

Fritz Ullmann und Paul Sponagel, *Über Phenylierung von Phenolen*. Die Vf. haben schon kurz mitgeteilt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2211; C. 1905. II. 321), daß die Phenylierung von Phenolen gelingt, wenn man ein Gemisch von Phenol, Ätzkali und Brombenzol bei Ggw. geringer Mengen von Kupfer erhitzt. Es ist jetzt festgestellt, daß das Kupfer ausschließlich katalytisch wirkt. Außer Brombenzol kann man auch Chlor- u. Jodbenzol verwenden. Chlorbenzol reagiert am langsamsten, Jodbenzol am schnellsten. Letzteres kann der niedrigeren Reaktionstemperatur wegen vielleicht zur Phenylierung empfindlicher Phenole gebraucht werden. Ebenso wie Brombenzol reagieren seine Derivate, z. B. *m*-Bromnitrobenzol u. *p*-Bromanilin. Die Dibrombenzole liefern mit Kaliumphenolat die Phenyläther der entsprechenden Dioxybenzole. Die entgegengesetzte Reaktion, d. h. die Phenylierung von Brenzcatechin mit Brombenzol war nicht ausführbar. Die untersuchten Phenole reagierten normal, ausgenommen das leicht verharrende α -Naphthol.

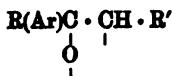
Phenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$. Aus trockenem Kaliumphenolat mit 1 Mol. Chlorbenzol und 0,1 g Cu-Pulver bei 200° unter Druck (7 Stunden). Besser aus 3,9 g Kalium in 16,8 g Phenol mit 15,7 g Brombenzol und 0,1 g Cu bei 210° am Steigrohr oder aus 6 g Phenol, 2,8 g KOH, 10,2 g Jodbenzol u. 0,1 g Cu bei 150°. Die drei folgenden *Tolylphenyläther* wurden aus 14 g des betreffenden Kresols, 15,7 g

Brombenzol, 5,6 g KOH und 0,1 g Naturkupfer C bei 200° dargestellt. — *o*-Tolylphenyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. $\text{Kp}_{760,5}$. 267° (korr.). Farblose Nadeln. F. 21,5 bis 22°. Liefert beim Kochen mit KMnO_4 -Lsg. Phenylsalicylsäure. — *m*-Tolylphenyläther, Kp_{760} . 274,5° (korr.). Farbloses Öl. — *p*-Tolylphenyläther. Farbloses Öl. Kp_{760} . 277—278° (korr.). — *Thymylphenyläther*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 25 g Thymol in 20 ccm Methylalkohol, 9,5 g KOH, 27 g Brombenzol und 0,1 g Cu bei 200° (nach dem Abdestillieren des Methylalkohols u. W.). Farbloses Öl. Kp_{760} . 176°. D_{15} . 1,0113. — α -Naphthylphenyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 20 g α -Naphthol, 7 g KOH, 15,7 g Brombenzol und 0,1 g Cu bei 200—230° oder besser aus 10 g α -Bromnaphthalin, 7 g Phenol, 3,5 g KOH und 0,1 g Cu bei 220°. Kp_{760} . 349,5°. Prismen aus Ä.-A. F. 54°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., sl. in Lg. u. A. — β -Naphthylphenyläther. Aus 10 g β -Naphthol, 3,5 g KOH, 8 g Brombenzol und 0,1 g Cu bei 240°. Kp_{760} . 335,5°. Farblose Nadeln aus Ä.-A. F. 45°, unl. in W., ll. in Ä., Chlf., Eg. Der angebliche β -Äther von HÖNIGSCHMIED (Monatshefte f. Chemie 23. 823) ist anscheinend eine andere Verb. — $\alpha\alpha'$ -Dinaphthyläther, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus 11 g α -Naphthol, 3,5 g KOH, 10,5 g α -Bromnaphthalin u. 0,1 g Kupfer bei 225°. Blättchen aus Ä.-A. F. 109,5°. — $\alpha\beta$ -Dinaphthyläther, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus 15 g β -Naphthol, 3,5 g KOH, 10,5 g Bromnaphthalin u. etwas Cu-Pulver bei 200—250°. Nadeln aus Ä.-A. F. 81°. Kp_{15} . 264°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in konz. H_2SO_4 unter Sulfurierung. Pikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_7$ entsteht in äth. Lsg. Orangegelbe Nadeln. F. 121—122°.

Brescatechindiphenyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_3)_2$. Aus 7,2 g *o*-Dibrombenzol, 12 g Phenol, 5 g KOH und Kupferpulver bei 220—240°. Prismen aus A. F. 93°, ll. in Ä., Lg. und Eg., swl. in k. A., Lg., Eg. — *Resorcindiphenyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus 18,8 g Phenol, 8,4 g KOH, 11,8 g *m*-Dibrombenzol und 0,1 g Cu-Pulver bei 200—220°. Tetragonale Prismen aus Eg. F. 61,5°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in A. und Eg. — *Hydrochinondiphenyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus 3,9 g Kalium in 14,1 g Phenol, 11,8 g *p*-Dibrombenzol und 0,1 g Cu bei 180—200°. Krystalle. F. 77°. Kp_{760} . 371—372°. — *Hydrochinon-o-dikresyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus 25 g *o*-Kresol, 12 g KOH, 12 g *p*-Dibrombenzol und Cu-Pulver bei 220—250°. Blättchen aus A. F. 51°. Kp_{15} . 243°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg. — *Hydrochinon-m-dikresyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus 25 g *m*-Kresol, 12 g KOH und 12 g *p*-Dibrombenzol mit Cu-Pulver. Nadeln aus A. F. 57°. Kp_{25} . 253°, wl. in k. A., ll. in h. A. und k. Ä., Bzl. — *Hydrochinon-p-dikresyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$, entsteht analog. Perlmutterglänzende Blättchen aus A. F. 102—103°. Kp_{25} . 220—240°, ll. in Ä., Bzl. und Chlf., ll. in h. A. u. Eg. — *Diphenozophenyläther*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 1 g KOH, 3 g Phenol, 1,5 g Dibromphenyläther und Cu-Pulver bei 200—230°. Perlmutterglänzende Blättchen aus A. F. 111°, ll. in Bzl., Chlf., l. in sd. Lg., A., Eg. — *Phloroglucintriphenyläther*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus 2,6 g Kalium in 9,5 g Phenol mit 6,3 g 1,3,5-Tribrombenzol u. 0,1 g Cu bei 200°. Nadeln oder Prismen aus A. F. 112°. Kp_{25} . 290—293°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in k. A., Lg., Eg. Entsteht auch aus 1,2,4,6-Tetrabrombenzol analog. — *m*-Nitrophenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Aus 0,8 g Kalium in 10 g Phenol mit 4 g *m*-Nitrobrombenzol u. 0,1 g Cu bei 150—180°. Gelbes Öl. Kp_{14} . 202—204°. Kp_{760} . 337°. D_{15} . 1,2451. — *m*-Aminophenyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Aus voriger Verb. durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder aus 6 g KOH in 25 g Phenol mit 17,2 g *m*-Bromanilin und Cu bei 180—200°. Prismen aus Bzl.-Lg. F. 37°. Kp_{14} . 190 bis 191°. Kp. 315°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer PÄe. — Entsteht auch aus salzsaurem *m*-Bromanilin. — Chlorhydrat. Blättchen. F. ca. 139°, ll. in W. — Sulfat. F. 187—189°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Prismen aus Lg. F. 83°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Lg. — *p*-Aminophenyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$. Aus 8,6 g

p-Bromanilin, 3,5 g KOH in 20 g Phenol u. 0,1 g Cu bei 180°. Fast farblose Kristalle aus CS₂ + Lg. F. 83,5°. Die Phenylierung der *Salicylsäure* gelingt beim Erhitzen von 6,9 g *Salicylsäure* in 10 ccm A., 5,6 g KOH, 10 g Brombenzol und Cu-Pulver im Rohr bei 150°. Da sich die *Phenylsalicylsäure* von unveränderter *Salicylsäure* schwer trennen läßt, wurde erstere mit konz. H₂SO₄ in *Xanthon* übergeführt. (LIEBIGS Ann. 350. 83—107. 20/10. [31/5.] 1906. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Tiffeneau, *Wanderung der Phenylgruppe; Struktur mit freien Valenzen der Zwischenprodukte*. (Forts. von S. 39.) Vf. versucht, den Mechanismus der im Laufe der l. o. geschilderten Rkk. beobachteten Wanderung der Phenylgruppe zu erklären und die Struktur der bei diesen Rkk. entstehenden unbeständigen Zwischenprodd. festzustellen. Auf Grund theoretischer Erwägungen nimmt Vf. für diese Zwischenprodd. im Augenblick des Austritts des Halogenwasserstoffs aus dem Halohydrin die nebenstehende Formel an. Durch diese in der Ebene liegende Formel lassen sich die beiden verschiedenen Erscheinungen, nämlich die Umwandlung der Halohydrine in Äthylenoxyde ohne Wanderung und diejenige in Aldehyde



oder Ketone mit Wanderung gleich gut erklären. Man kann annehmen, daß es sich hier um zwei entgegengesetzte Orientierungen der freien Sauerstoffvalenz handelt. Durch eine Orientierung in der Richtung auf das v. C-Atom wird die freie Valenz dieses C-Atoms unter B. eines Äthylenoxyds gesättigt. Eine Orientierung der Sauerstoffvalenz in der umgekehrten Richtung unter dem Einfluß eines plötzlichen Austritts von HJ, H₂O oder MgX₂ und der sensibilisierenden Wrkg. der Phenylgruppe wird die freie Sauerstoffvalenz von dem gleichen C-Atom fixiert, an dem das O-Atom bereits hängt, wodurch sie den Platz der Phenylgruppe einnimmt u. diese zur Wanderung nach dem v. C-Atom veranlaßt. (O. r. d. l'Acad. des sciences 143. 684—87. [5/11.* 1906].) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 82. Abhandlung. Über *Terpinen*, seine Verbindungen, seine Reindarstellung und seine Konstitution. Über *Terpinen* ist, trotz der Wichtigkeit dieses KW-stoffes für die Terpenchemie, noch wenig gearbeitet worden, vornehmlich deshalb, weil bisher kein Weg bekannt war, auf dem man zu diesem Terpen ohne Beimengung anderer KW-stoffe, besonders von Dipenten u. Terpinolen, gelangen konnte. Wie aus Vfs. Verss. zu ersehen ist, ist es ihm gelungen, die bis dahin bestehenden Schwierigkeiten aus dem Wege zu räumen, so daß, nachdem jetzt eine Methode zur *Darstellung reinen Terpinens* gefunden und die Kenntnis der Verbb. des KW-stoffes erweitert worden ist, die endgültige Erledigung der bezüglich des Terpinens noch offenen Fragen wohl nicht mehr lange auf sich warten lassen wird.

I. Verbindungen des Terpinens. Über das einzige wohlcharakterisierte Derivat des Terpinens, welches man bisher kannte, das *Terpinennitrosit*, vgl. Abschnitt XIII.

Was die Halogenwasserstoffadditionsprodd. des Terpinens anbetrifft, so wurde früher nur beobachtet, daß das Chlorhydrat bei sehr niedriger Temperatur erstarrt. Gelegentlich begegnete man wohl einem in sehr geringer Menge auftretenden Hydrochlorid vom F. 51—52°, von dem man meinen konnte, daß es nicht ganz reines Dipentendihydrochlorid sei; da aber nach vielfachen Beobachtungen dieses nie höher als 50° schm. (meist bei 48—50°), so vermutete Vf., daß dies höher schm. Chlorid in Beziehung zum Terpinen stehen könne. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen, und es hat sich herausgestellt, daß das Terpinen mit 2 Mol. Halogenwasserstoff kristallisierte Additionsprodd. gibt, welche denen des Dipentens

außerordentlich ähnlich sind. Auch sie treten gleichzeitig in cis- und trans-Formen auf, von denen die noch nicht weiter untersuchten cis-Formen sehr niedrigen F. besitzen und erst bei starker Abkühlung erstarren; das Studium dieser Verbb., die inaktiv sind, auch wenn sie aus aktivem Material bereitet wurden, ist aber sehr erleichtert worden dadurch, daß eine ganze Reihe von Substanzen aufgefunden wurde (vgl. Abschnitt IX—XII), die mit Halogenwasserstoffen überwiegend trans-Terpinenverbb. liefern. Im folgenden ist eine vergleichende Übersicht der FF. der trans-Formen der Terpinen- und Dipentenreihe gegeben:

		Terpinen	Dipenten
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	F.	51—52°	49—50°
	(Kp. ₁₀)	108—109°	110—112°
$C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$	F.	58—59°	64°
$C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$	"	76°	77° u. 78—79°
$C_{10}H_{16}(OH)_2$	"	135—136°	156°.

Das zuletzt angeführte *Terpin des Terpinens* (vgl. Abschnitt VI.) ist vorläufig nur recht schwer zu erhalten u. scheidet somit für diagnostische Zwecke aus. Am meisten verschieden sind die FF. der Dihydrobromide, doch bieten auch sie kein ganz zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal, da durch geringe Mengen von Beimengungen der F. des Dipentendihydrobromids herabgedrückt wird. Von der Zugehörigkeit einer der Halogenverbb. zur Terpinen- oder Dipentenreihe kann man sich aber einfach dadurch überzeugen, daß man sie mit einer Probe der entsprechenden reinen Terpinen- oder Dipentenverb. zusammenbringt; sind die Substanzen identisch, so bleibt der F. unverändert, sind sie verschieden, so tritt sehr erhebliche Schmelzpunktniedrigung ein.

Als bequemstes Ausgangsmaterial zur Darst. der trans-Terpinenverbb. kann man Sabinen oder das Terpeneöl des Majoranöls benutzen; doch lassen sich diese Verbb. auch aus dem Rohterpinen isolieren, das beim Kochen von Terpinhydrat mit verd. H_2SO_4 (1 : 7) entsteht: man sättigt auf dem angegebenen Wege dargestelltes Rohterpinen vom richtigen Kp. in Eisessiggl. mit Halogenwasserstoff, fällt nach längerem Stehen mit W. und behandelt das abgeschiedene Öl genau so, wie es Vf. bei der Darst. von Sylvestrendihydrochlorid aus Gemischen beschrieben hat (LIEBIGS Ann. 230. 242). Zur Reindarst. der Terpinenverbb. löst man diese in wenig warmem Methylalkohol, kühlt sofort in Eiswasser ab, saugt ab u. reinigt in derselben Weise weiter, bis zur Konstanz des F. Das Bromhydrat erhält man aber auch aus viel w. Eg. in schönen Tafeln vom F. 59°.

II. Konstitution der Halogenwasserstoffadditionsprodukte aus Terpinen. Der Beweis für die Stellung des Halogens in den Additionsprodd. des Terpinens ist einerseits aus ihrem Verhalten, andererseits aus ihrer glatten Bildungsweise aus Sabinen und Thujen sowie ihrer Entstehung aus dem Terpeneöl vom F. 69° abgeleitet. Es liegen danach in den Terpinendihydrohalogeniden Körper von derjenigen Struktur vor, welche man früher (fälschlich) den Dipentenderivaten zuschrieb; das Terpinendichlorhydrat ist also 1,4-Dichlorhexahydro-p-cymol I.

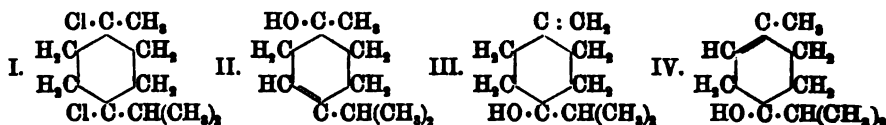
III. Darstellung und Eigenschaften von chemisch reinem Terpinen. Man erwärmt je 10 g Terpinendichlor- oder -bromhydrat mit 20 ccm Anilin bis zur eintretenden Rk., setzt nach deren Beendigung 20 ccm Eg. hinzu u. destilliert mit Wasserdampf; das Destillat schüttelt man mit Oxalsäurelsg., treibt den KW-stoff ab und wiederholt das Verf., bis das Destillat anillinfrei ist. Das getrocknete und über Na destillierte reine Terpinen hat Kp. 179—181°, D_{20}^{20} 0,846, n_D^{20} — 1,4789 und riecht, genau wie das auf analogem Wege gewinnbare Dipenten, citronenähnlich; es gibt, im Gegensatz zum Dipenten, beim Bromieren nur fl. Prodd., liefert aber leicht das bei 155° schm. Nitrosit und verbindet sich mit dem Halogenwasser-

stoffsäuren zu den vorher charakterisierten Additionsprodd., denen aber auch stets bei gewöhnlicher Temperatur fl. Anteile beigemengt sind.

IV. Über den Siedepunkt des Dipentens. Dipenten, das nach dem für die Regeneration von Terpinen beschriebenen Verf. abgeschieden worden ist, zeigt fast genau den gleichen Kp. wie Terpinen, das heißt 178–180°. Die Ursache der auffallenden Tatsache, die aber durchaus feststeht, daß synthetisches Dipenten höher siedet, als aktives Limonen, bleibt noch zu ermitteln.

V. Umsetzung von Terpinendihydrobromid (F. 58°) mit Silberacetat in Eisessiglösung. Setzt man 10 g Terpinendihydrobromid, in 100 ccm Eg. gel., unter Eiskühlung mit 15 g Silberacetat um, so erhält man aus dem mit alkoh. KOH verseiften Reaktionsprod. beim Abdestillieren mit Wasserdampf α -Terpineol (F. 35°) und aus dem nicht flüchtigen Rückstand *cis*- und *trans*-Terpin, ein Zeichen, daß in der essigsauren Lsg. eine Umlagerung stattgefunden hat.

VI. Verfahren, um in alkalischer Lösung in halogenisierten Terpenverbindungen Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen. Eine Methode, um eine Umlagerung, wie sie im vorigen Abschnitte angegeben wurde, zu vermeiden, bietet sich, da die Terpenverb. im allgemeinen die Reaktionsfähigkeit der Fettverb. zeigen, in der Behandlung der halogenisierten Verb. mit wässrigem Alkali. Im allgemeinen wird dabei so verfahren, daß die umzusetzenden Halogenverb. mit genügend überschüssiger zweiprozentiger wss. KOH, bei Verb. mit höherem F. zweckmäßig bei 50–60°, durchgeschüttelt werden. Auf diesem Wege liefert aktives Limonenmonochlorhydrat bei 50° neben wenig KW-stoff aktives α -Terpineol, F. 35°; aus Dipentendichlorhydrat, F. 50°, entsteht neben Dipenten und α -Terpineol ein Gemisch von *cis*- (10%) und *trans*-Terpin (8%), während die Umsetzung von niedrigschm. *cis*-Dipentendihydrochlorid (aus Cineol) als mit Wasserdampf nicht flüchtiges Reaktionsprod. nur *cis*-Terpin in erheblicher Ausbeute ergibt. Das bei 52° schm. Terpinendihydrochlorid setzt sich beim Schütteln mit 2%iger KOH ungleich schwerer um als Dipentendihydrochlorid; man muß etwa 15 Stdn. schütteln u. die Temperatur bis 100° steigern, um halogenfreies Prod. zu erhalten. Als Reaktionsprodd. erhält man neben viel Terpinen das *Terpineol der Terpinenreihe* II., III. oder IV., Kp. 212–214°, $K_{p_{11}}$ gegen 90°, D. 0,9290, $n_D = 1,4803$, das



auch bei sehr niedriger Temperatur nicht erstarrt und sich von den bekannten Terpeneolen durch seinen etwas weniger angenehmen Geruch, besonders aber dadurch unterscheidet, daß es mit HCl nicht Dipenten-, sondern Terpinendihydrochlorid zurückbildet; außerdem entstehen noch γ -Terpineol, F. 69°, und in kleiner Menge das *Terpin der Terpinenreihe* V., atlasglänzende Blättchen (aus Eisessigester + Lg.), F. 136,5–137,5° (liefert mit Eisessig-HBr Terpinendihydrobromid), neben sowohl *cis*- wie *trans*-Terpin.

VII. Verhalten der bis dahin bekannten Terpeneole und Terpene gegen Halogenwasserstoff, mitbearbeitet von Friedr. Boedecker. Aktives, sowie inaktives α -Terpineol, F. 35° (Δ^1 -Menthenol-8) liefern mit Halogenwasserstoff die gewöhnlichen Dipentenderivate. Dieselben Verb. gibt auch β -Terpineol, F. 32° (Δ^{10} -Menthenol-1); indessen erhält man aus ihm auch das bisher unbekannte Chlorhydrin, das *Chlor-8-menthanol-1* (VI), wenn man zu einer abgekühlten Lsg. von 30 g β -Terpineol in 20 ccm Eg. eine Mischung von 20 ccm 33%iger HCl u. 80 ccm Eg. gibt, auf Eis gießt, die erstarrte M. auf Ton absaugt und aus h. Aceton unter

Zusatz von W. umkrystallisiert; Nadeln, F. 74–75°. Liefert beim Schütteln mit 2%iger wss. KOH ausschließlich cis-Terpin. — γ -Terpineol, F. 89° (Δ^{400} . Menthenol-1) wird durch Eisessig-HCl in ein Gemisch von Dipenten- u. Terpinendihydrochlorid übergeführt. — Cis- und trans-Terpin geben, wie bereits bekannt, beim Behandeln mit Halogenwasserstoff lediglich Dipentenderivate. — Die im Ceylon-Cardamomen- und im Majoranöl natürlich vorkommenden aktiven Terpene werden durch Halogenwasserstoffe in die inaktiven Terpinendihydrohalogenide übergeführt.

VIII. Über eine Methode, Dipentendihydrochlorid (F. 50°) und Terpinendihydrochlorid (F. 51–52°) nebeneinander nachzuweisen, mitbearbeitet von Friedr. Boedecker. Die Methode gründet sich darauf, daß Dipentendihydrochlorid von wss. Alkali viel schneller, unter B. von α -Terpineol u. Dipenten, angegriffen wird, als Terpinendihydrochlorid; destilliert man die bei der partiellen Zers. entstehenden Reaktionsprodd. mit Wasserdampf ab, so erstarrt das hinterbleibende Terpinendichlorhydrat viel leichter u. läßt sich auch besser umkrystallisieren. Aus den abdestillierten Reaktionsprodd. läßt sich durch HCl Dipentendichlorhydrat darstellen und somit der Beweis erbringen, daß im ursprünglichen Gemenge auch Dipentendihydrochlorid enthalten gewesen ist.

IX. Über Sabinen und seine Beziehungen zum Terpinen. Das zu den Verss. benutzte Sabinen hatte folgende Eigenschaften: Kp. 163–165°, D₂₀ 0,842, n_D²⁰ = 1,4678 (M = 44,88), $[\alpha]_D^{20}$ = +80,17°, in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = +77,14° (p = 6,814, t = 17°). Die Angaben von KONDAKOW u. SKWORZOW über das Verhalten des Sabinens gegen Halogenwasserstoffsäuren (J. f. pr. Chem. [2] 69. 176; C. 1904. I. 1348), denen gemäß Sabinen Dipentenverbb. liefern soll, sind falsch, denn wenn man den KW-stoff mit Eisessig-Halogenwasserstoffsäuren bei gewöhnlicher Temperatur einige Stdn. oder einen Tag lang stehen läßt, so entsteht keine Spur von Dipentenverbb., wohl aber bilden sich Terpinenderivate und zwar vorzugsweise die hochschm. trans-Verbb., so daß Sabinen als eines der besten Ausgangsmaterialien für die Darst. dieser Prodd. anzusehen ist. Auch durch Behandlung mit verd. H₂SO₄ läßt sich Sabinen vorwiegend in Terpinen umwandeln.

X. Über die Beziehungen von Thujen zu Terpinen. Auch die Angabe KONDAKOWS (Chem.-Ztg. 26. 722; C. 1902. II. 641), der TSCHUGAEFF späterhin beigetreten ist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1483; C. 1904. I. 1349), daß α -Thujen durch Halogenwasserstoffsäuren in Dipentenderivate übergeführt werde, ist irrtümlich; es entstehen aus Thujen und Halogenwasserstoffsäuren tatsächlich Terpinendihydrohalogenide.

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff erfolgt beim Sabinen ebenso leicht wie beim α -Thujen, beim β -Phellandren ebenso leicht wie beim α -Phellandren, so daß die Behauptung SEMMLERS, die Doppelbindung der „Pseudoform“ addiere sehr viel schwerer Halogenwasserstoff, als diejenige der „Ortho-Form“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 719) in allen bisher geprüften Fällen sich als unzutreffend erwiesen hat. Ebenso wenig ist es richtig, daß Terpinen schwerer addiert, als Limonen.

XI. Über die Bestandteile des Ceylon-Cardamomenöles. Eine erneute Unters. des genannten Öles hat ergeben, daß es einen bei 165–167° sd. KW-stoff (D₂₀ 0,846) enthält, der mit Eisessig-HCl Terpinendihydrochlorid liefert, aber nicht mit Sabinen identisch ist und darum noch weiterer Unters. bedarf; der gegen 180° sd. Anteil gab sehr deutliche Terpinenrk. mit salpetriger S. Das im Ceylon-Cardamomenöl nachgewiesene rechtsdrehende Terpeneol liefert mit den Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden Terpinenverbb., ist also nicht identisch mit den bekannten Terpeneolen, sondern gehört der Terpinenreihe an; dagegen ist es identisch mit dem im Majoranöl vorkommenden Terpeneol. Es liefert bei der Oxydation mit 1%iger KMnO₄-Lsg. bei 0° ein rechtsdrehendes Glycerin, C₁₀H₁₇(OH)₃,

F. 116—117°, K_{p11} um 175°, das 1 Mol. Krystallwasser enthält und wasserfrei bei 128—129° schmilzt.

XII. Über das Terpeneol des Majoranöles, mitbearbeitet von Friedr. Boedecker. Das Terpeneol des Majoranöles besteht, wie aus den Angaben von W. BILTZ hervorgeht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 995; C. 99. I. 1131), aus kleinem Teil aus α -Terpineol, der Hauptmenge nach aber aus einem neuen Terpeneol, das mit Halogenwasserstoffsäuren nicht Dipenten-, sondern Terpinenverbh. liefert, und zwar in so guter Ausbeute, daß das Majoranterpineol mit das geeignetste Material zur Darst. der Terpinenhydrohalogenide ist. Carbanil wirkt auf dieses Terpeneol nur wasserentsiehend ein. Mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. liefert es ein *Trioxyterpane*, $C_{10}H_{14}(OH)_3$, Nadeln (aus Chlf.), F. 114—116°, das bei vorsichtigem Erwärmen sublimiert u. dann gegen 129° schm.; bei weiterer Oxydation liefert es jedoch nicht das bei 62° schm. Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, des α -Terpineols. Die aus den Terpeneolen des Cardamomen- und Majoranöles dargestellten Trioxyterpane sind identisch, wie sich aus ihrem Verhalten sowie auch aus den optischen Bestimmungen — für das erste $[\alpha]_D = +21,24^\circ$ (in A.; $p = 9,6\%$, $t = 22^\circ$), für das zweite $[\alpha]_D = +20,62^\circ$ (in A.; $p = 10,17\%$, $t = 23^\circ$) — hervorgeht. Unter Berücksichtigung der leichten Überführbarkeit in Terpinenderivate, sowie der optischen Aktivität kämen für das Terpeneol des Majoran-, resp. Cardamomenöles die Formeln II. u. IV. in Betracht. Die Unters. wird fortgesetzt.

XIII. Über Terpinennitrosit. Bei Prüfungen auf Ggw. von Terpinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Ausscheidung des Nitrosits durch Hinzufügen eines Stübchens der fertigen Verb. anzuregen; sie erfolgt (im Gegensatz zur B. des Phellandrennitrits) recht langsam, so daß während dieses Vorganges Umagerungen nicht ausgeschlossen sind. Ein gutes Krystallisationsmittel für Terpinennitrosit ist Aceton.

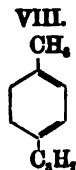
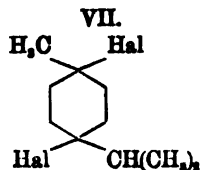
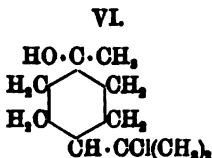
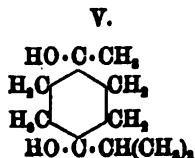
Auffallend ist, daß diese Verb. sich gegen Brom wie eine gesättigte Verb. verhält. Setzt man Terpinennitrosit mit Na-Methylat oder -Äthylat, alkoh. oder was. KOH zu gleichen Mol. um, so tritt fast ausschließlich Alkalinitrit auf, und es bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



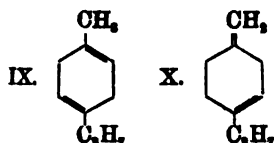
eine aus Aceton krystallisierende Verb. $C_{20}H_{32}O_4N_2$ in befriedigender Ausbeute; sie schm. bei 163—164° (ohne Zers.), beginnt sich bei etwa 175° unter Braunfärbung zu zers. und ist unl. in verd. Säuren und Alkalien. *Bensoylverb.*, $C_{20}H_{32}O_4N_2(CO \cdot C_6H_5)$, F. 127°. Nach SEMMLER, der allerdings auf 1 Mol. Nitrosit 2 Mol. KOH in alkoh. Lsg. anwandte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 715; C. 1901. I. 942), soll die Umsetzung wie beim Phellandrennitrit verlaufen unter B. einer bei etwa 85° schm. Verb. $C_{10}H_{16}O_2N$; diese kann jedoch nicht das erste faßbare Prod. der Umsetzung zwischen Terpinennitrosit und alkoh. KOH sein.

Bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Na in alkoh. Lsg. (LIEBIGS Ann. 313. 361; C. 1901. I. 181) scheint ein Gemisch von Carvenon u. Tetrahydrocarvon zu entstehen; daher kommt es, daß die daraus dargestellten Oxime und Semicarbazone andere FF. aufweisen, als bekannte Verbh. der Carvonreihe.

XIV. Über die Konstitution des Terpinens. Den krystallisierten Halogen-



wasserstoffadditionsprodd. des Terpinens kommt sicher die allgemeine Formel VII. zu. Damit stimmt auch die B. von Bernsteinsäure überein, die man bei der Oxydation des Terpinendihydrochlorids mit KMnO_4 bei Ggw. von 2 Mol. KOH erhält.

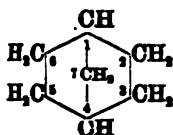


Für das Terpinen selbst erscheinen nunmehr nur drei Formeln möglich, welche die glatte B. der Terpinenhydrohalogenide erklären, nämlich die vom Vf. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3989) berücksichtigte Formel VIII., die von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1169) empfohlene Formel IX. u. die bisher noch nicht

in Erwägung gezogene Formel X.; letztere tritt bei den nunmehr nachgewiesenen Beziehungen des Sabinens zum Terpinen in den Vordergrund. Wahrscheinlich aber wird es mehrere Modifikationen des Terpinens geben, die in ähnlicher Beziehung zueinander stehen wie α - und β -Phellandren. (LIEBIGS Ann. 350. 141—79. 20/11. [10/8.] 1906. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

J. Kondakow, *Zur Nomenklatur der Camphan- und Fenchenderivate*. Um die Verwandtschaft der Camphan- u. Fenchenderivate besser als bisher zum Ausdruck



kommen zu lassen, schlägt Vf. vor, diese als vom Bicycloheptan (Formel nebenst.) abgeleitete o-, m- u. p-Derivate zu betrachten. Das Norcamphan wäre dann als Dimethyl-7,7-bicycloheptan, das Camphan als o-Trimethyl-1,7,7- u. das Dihydrofenchon als m-Trimethyl-2,7,7-bicycloheptan zu bezeichnen.

Bei dieser Bezeichnungungsweise sind im fünfgliedrigen Ringe o- u. m-, im sechsgliedrigen außerdem auch p-Derivate zu erwarten, also vom Norisocamphan oder Dimethyl-2,2-bicycloheptan als o-Verbb. das Trimethyl-1,2,2- u. das Trimethyl-2,2,3-bicycloheptan (letzteres identisch mit Isocamphan), als m-Verbb. das Fenchon oder Trimethyl-2,2,4-, sowie das Trimethyl-2,2,6-bicycloheptan, u. schließlich als p-Verbb. das Isofenchon oder Trimethyl-2,2,5-bicycloheptan. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 420—22. Novbr. [25/9.] 1906. Dorpat.)

HELLE.

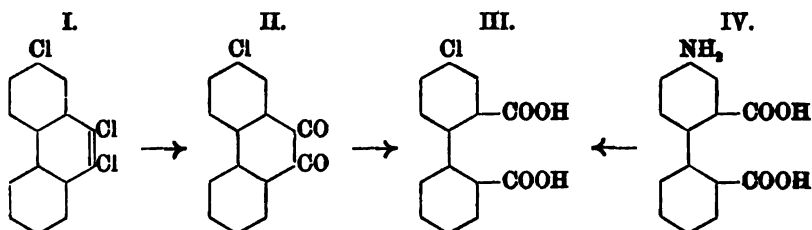
Frank Rabak, *Bemerkungen über einige neue Artemisiaöle II.* (Vgl. Pharmaceut. Review 23. 128; C. 1905. I. 1556.) Im August 1905 dest. Öl von *Artemisia frigida* Willd. (Ausbeute 0,3%) hatte D. 0,933, $\alpha_D = -23^\circ 40'$ (100 mm), SZ. 2, EZ. 35, VZ. nach der Acetylierung 139; es roch cineolähnlich, löste sich in 0,5 Vol. und mehr 90% A. und reduzierte ammoniakal. AgNO_3 -Lsg., gab jedoch keine Rk. mit fuchsaenschweifiger Säure. — Öl von *Artemisia leudoviciana* Nutt. Destillat aus frischem Kraut aus dem Jahre 1905; Ausbeute 0,27%. Gelblichgrün, beim Stehen gelb werdend; D. 0,931, $\alpha_D = -17^\circ 20'$ (100 mm), SZ. 0, EZ. 26, VZ. nach der Acetylierung 116. Das Öl riecht nach Cineol, aber weniger angenehm als dasjenige von *A. frigida* (in beiden Ölen ist Cineol durch die H_3PO_4 -Rk. nachweisbar); es reduziert ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. und gibt mit fuchsaenschweifiger S. schwache Aldehydrk. — Öl von *Artemisia caudata* Mich. Ausbeute aus frischem Kraut (1905) 0,13%; hellgelb. D. 0,8418, $\alpha_D = -24^\circ 20'$ (100 mm), SZ. 0, EZ. 29. Verliert bei längerem Stehen seinen stßlichen Geruch u. wird dickflüssig, enthält also sehr veränderliche Bestandteile; trübe l. in 2 Vol. und mehr 90% A. Gibt beim Erwärmen mit ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. einen Silber Spiegel u. mit fuchsaenschweifiger Säure Aldehydrk. (Pharmaceut. Review 24. 324—25. November 1906. Lab. von EDW. KREMER.)

HELLE.

Frank Rabak, *Öl von Erigeron canadensis*. (Vergl. Pharmaceut. Review 23.

81; C. 1905. I. 1323.) Im August 1905 aus frischem Kraut gewonnenes Öl (Ausbeute 0,52%) war hellgelb, roch kümmelähnlich, an Limonen erinnernd, u. wurde allmählich scharfschmeckend; D. 0,8567, $n_D = +82^\circ 10'$ (100 mm), SZ. 0, EZ. 39, nach der Acetylierung 67. Beim Stehen schieden sich eine bräunliche, harzige Masse und Krystalle ab. Gab sowohl mit ammoniakal. Silbernitratlag. als auch mit fuchsinschwefliger Säure Aldehydreaktion. (Pharmaceut. Review 24. 326. Novbr. 1906. Lab. von EDW. KREMERs.) HELLE.

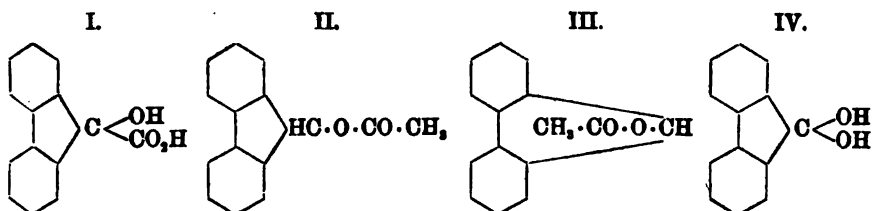
Julius Schmidt u. Richard Schall, Über das 2,9,10-Trichlorphenanthren und das 2-Chlorphenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe. XIX. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3733; C. 1906. I. 40.) Beim Einleiten von Cl in Phenanthren in Ggw. von Jod entsteht das 2,9,10-Trichlorphenanthren (I). Dieselbe Verb. wird in besserer Ausbeute aus geschm. 9-Bromphenanthren u. Cl auf dem Wasserbade und in direktem Sonnenlicht erhalten; Nadeln aus A., F. 123 bis 124°; swl. in k. Eg., A., Methylalkohol; l. in Bzl. u. Chlf. — Bei unvollständiger Chlorierung, Chlorierung ohne Chlorüberträger oder in CCl_4 -Lsg. wird statt oder neben obiger Verb. das 9,10-Dichlorphenanthren gebildet. — Die Konstitution des obigen Trichlorphenanthrens ergibt sich aus seiner Überführung in 2-Chlorphenanthrenchinon (II.) und *p*-Chlordiphensäure (III.), die auch aus der *p*-Aminodiphensäure (IV.) mittels Diazork. erhalten wird. — Durch eine konz. wss. Lsg. von CrO_3



wird das 2,9,10-Trichlorphenanthren in h. Eg.-Lsg. in das 2-Chlorphenanthrenchinon (II.) übergeführt; gelbrote Nadeln aus Eg., schm. bei 235—237° nach vorhergehendem Erweichen; swl. in k. Ä., A., Eg.; l. in k. Bzl.; die grünbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen rotbraun, die w. H_2SO_4 -Lsg. gibt mit W. eine gelbe Lsg., die mit NaOH blutrot wird. — Oxim, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$. Grüngelbe Nadeln aus A., F. 140—141°. — Beim Kochen des 2-Chlorphenanthrenchinons mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. verd. H_2SO_4 entsteht die *p*-Chlordiphensäure (III.), die auch durch Diazotierung der *p*-Aminodiphensäure und Eintragen der Diazolag. in eine salzsaure Lsg. von Cuprochlorid erhalten wird; Nadeln aus verd. A., F. 237°; all. in Ä., Eg., A., Methylalkohol, l. in W., swl. in Bzl., Chlf. und CS_2 . — Fe-Salz, wl.; dunkelgelb. — Pb-Salz, weißer, unl. Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3891—95. 24/11. [10/11.] 1906. Stuttgart. Lab. f. allg. Chem. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und Robert Mezger, Über Stereoisomerie beim 9-Acetoxyfluoren und über das 9-Dioxyfluoren. Vor einiger Zeit haben SCHMIDT u. BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3757; C. 1906. I. 40) die Vermutung ausgesprochen, daß die 9-Oxyfluoren-9-carbonsäure (Diphenylenglykolsäure, I.) in zwei stereoisomeren Formen auftreten könne; hierüber konnte bisher keine Gewißheit erlangt werden. Dagegen ist es den Vff. möglich gewesen, das 9-Acetoxyfluoren in zwei isomeren Formen (II. und III.) zu erhalten, die als α - und β -Verb. unterschieden werden. Es liegt hier ein Fall von cis-trans-Isomerie vor. Die α -Verb. gab bei der Verseifung das 9-Dioxyfluoren (IV.), eine Verb., in der zwei OH-Gruppen an demselben C-Atom haften.

Diphenylenglykolsäure (I). *Methylester*, $C_{16}H_{12}O_6$, durch 8-stünd. Kochen einer methylalkoh. Lag. der S. mit rauchender HCl erhalten. Rhombische Säulen aus 60%ig. A., F. 158—160°, l. in A., Methylalkohol, Ä., Aceton, Chlf. und Bzl. — *Äthylester*, $C_{18}H_{14}O_6$. Schiefwinklige Prismen aus 60%ig. A., F. 96°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Die *Acetylverbindung des Methylesters*, $C_{18}H_{14}(O-CO-CH_3)_2$, wird durch 5-stünd. Kochen des Methylesters mit Acetanhydrid erhalten; Blättchen aus A., F. 147—148°; ll. in A., Methylalkohol, Ä., Chlf., Eg. und Bzl. — *Acetylverb. des Äthylesters*, $C_{20}H_{16}O_6$, analog der vorstehenden Verb. gewonnen. Prismen, die häufig zu Drusen vereinigt sind, aus A., F. 103—104°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.



Beim 5-stünd. Kochen der Diphenylenglykolsäure mit Acetanhydrid wurden die *9-Acetoxyfluorene* (II. und III.) erhalten, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus h. A. trennen ließen. Die leichter l. α -Acetylverb. scheidet sich aus A. in fast farblosen Prismen vom F. 69—70° aus; ll. in A., Ä., CS_2 , Chlf., Eg., Bzl., Toluol; die stahlblaue Lag. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen tiefblau und wird beim Verdünnen mit W. und Übersättigen mit verd. NaOH farblos. — Die weniger l. β -Acetylverb. krystallisiert aus Eg. in mkr. Prismen, die häufig zu schmetterlingsförmigen Aggregaten verwachsen sind, zuweilen auch in Drusen; F. 208—209°; in allen Lösungsmitteln schwerer l., als die α -Verb.; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie die α -Verb. Sie geht beim Erhitzen mit A. im Rohr auf 200° in die α -Verb. über. — Beim 4-stünd. Kochen der α -Acetylverb. des Fluorenalkohols mit konz. HCl, entstand das *9-Dioxyfluoren* (IV.); Blättchen aus A., F. 94°; ll. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., Toluol; l. in k. konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe, in der Wärme mit dunkelstahlblauer Farbe; die stahlblaue Lag. wird beim Verd. mit W. und Übersättigen mit NaOH farblos. Das Dioxyfluoren ging beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln unter Abspaltung eines Moleküls W. in *Fluorenon* über. Letztere Verb. entstand auch aus dem α -Acetoxyfluoren bei 20-stündigem Kochen mit rauchender HCl, sowie beim Kochen des Dioxyfluorens mit Acetanhydrid. Ein Diacetyl- oder Dibenzoylderivat, sowie ein Dimethyläther konnten aus dem Dioxyfluoren nicht gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3895—3901. 24/11. [10/11.] 1906. Stuttgart. Lab. f. allg. Chem. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

James Lavauz, Untersuchung über die Konstitutionsformel einiger Dimethylantracene. Um die Konstitution der bei der Einw. von Methylenchlorid auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ entstehenden 3 Dimethylantracene A, B u. C, von denen das Dimethylantracen B bereits als 2,7-Dimethylantracen erkannt worden ist (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 354; C. 1905. II. 826), sicher zu stellen, hat Vf. folgende Verss. angestellt. Er oxydierte das Dimethylantracen B zu Methylanthrachinoncarbonsäure, reduzierte diese zu Methylanthracencarbonsäure und destillierte letztere mit Natronkalk, wobei β -Methylanthracen entstand. Ein weiteres Oxydationsprod. des Dimethylantracens B, die Anthrachinondicarbonsäure, lieferte bei der Kalischmelze ein Gemisch von m- u. p-Phthalsäure. Hieraus ergibt sich, daß das Dimethylantracen B nur das 2,7- oder 2,6-Isomere sein kann; da es mit dem be-

reits bekannten 2,6-Dimethylantracen nicht identisch ist, bleibt für dasselbe nur die Konstitution des 2,7-Dimethylanthracens übrig. — Das Dimethylantracen A lieferte bei der gleichen Behandlung β -Methylantracen und ein Gemisch von o-, m- u. p-Phthalsäure. Demnach kann es sich hier nur um das 1,6- oder 1,7-Dimethylantracen handeln. Vf. entscheidet sich für 1,6-Dimethylantracen, weil das erste Einwirkungsprod. des Methylenchlorids auf Toluol, das Ditolylmethan nur ein Gemisch von m,m- mit etwas p,p-Ditolylmethan und nicht m,p-Ditolylmethan sein kann. Ein m,p-Ditolylmethan kann nur 2-Dimethylantracene, das 1,7- und 2,6-Isomere, liefern, während tatsächlich 3 isomere Dimethylantracene entstehen, unter denen das 2,6-Isomere fehlt. Andererseits kann das m,m-Ditolylmethan allein oder im Gemisch mit dem p,p-Ditolylmethan 3-Dimethylantracene, das 1,6-, 2,7- und 1,8-Isomere, liefern. Aus dem p,p-Ditolylmethan kann nur 2,7-Dimethylantracen entstehen. — Das Dimethylantracen C endlich dürfte das 1,8-Dimethylantracen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 687—90. [5/11.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

M. Gonnermann, *Die Wirkung einiger Enzyme und Darmbakterien auf einige Glucoside und Alkaloide*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. 89. 493; C. 1902. I. 909; Apoth.-Ztg. 18. 192; C. 1903. I. 960; PFLÜGERS Arch. 103. 225; C. 1904. II. 352.) Vf. studierte die Einw. von Leberbrei, tierischen und pflanzlichen Enzymen u. Darmbakterien auf einige Glucoside — *Sinigrin*, *Arbutin*, *Amygdalin*, *Sapotoxin* — und Alkaloide — *Atropin*, *Cocain*, *Morphin* und *Oxydimorphin*. Die Resultate waren folgende: Sinigrin u. Oxydimorphin wurden durch keines der angewandten Agenzien verändert. Der Nichteintritt einer Spaltung ist mit —, der Eintritt mit + bezeichnet.

	Arbutin	Amygdalin	Sapotoxin	Atropin	Cocain	Morphin
Rinderleber	+	+	+	+	+	—
Hasenleber	+	+	+	+	+	+
Hundeleber	+	—	+	+	+	z. T.
Pferdeleber	+	—	schwach	+	+	z. T.
Fischleber	+	—	schwach	+	+	—
	gering	—	schwach	+	+	—
Pepsin	—	—	—	—	—	—
Pankreatin	—	—	—	+	+	—
Trypsin	—	+	—	+	+	—
Emulsin	+	+	+	—	+	—
Maltin	—	—	—	—	—	—
Invertin u. Invertase	—	—	—	—	—	—
Tyrosinase	+	+	+	+	+	+
Darminhalt, menschlicher	—	—	—	—	+	+
Darminhalt, Kaninchen	+	+	—	?	+	+
						z. T.
Bacillus subtilisimilis	+	+	—	—	+	+
		schwach				z. T.
Bacillus tetaniformis	+	+	—	+	+	+
				z. T.		z. T.
Bacterium coli communis	—	—	—	—	—	—

Bei der Darst. von *Sinigrin* machte Vf. die Beobachtung, daß das *Myrosin*

viel höhere Temperaturen aushalten kann, als gewöhnlich für Enzyme angenommen werden. Man verfährt daher zur Darst. des Glucosids in der Weise, daß man das pulverisierte Senfmehl in die zehnfache Menge sd. W. langsam einträgt, die Masse unter Ersatz des verdampfenden W. eine weitere halbe Stunde kocht, die Fl. erkalten läßt, abpreßt, den Rückstand nochmals mit sd. W. aussieht, die gemischten Auszüge nach dem Absetzen filtriert, das Filtrat zusammen mit Gips zur Trockne bringt und den Rückstand wiederholt mit 90%ig. A. aussieht. (Apoth.-Ztg. 21. 976—79. 14/11. 988—89. 17/11. 998—99. 21/11. 1906. Rostock.) DÜSTERBEHN.

G. Odde u. A. Colombano, *Über das Solanin aus Solanum sodomaeum Linn.*
III. Mitteilung. (Gas. chim. ital. 36. II. 522—30. — C. 1906. II. 1650.)
ROTH-Cöthen.

H. M. Gordin, *Die krystallinischen Substanzen der Xanthoxylum (Prickly ash)-Rinde.* Vf. schlägt vor, von den drei in der Literatur unter dem Namen *Xanthoxylum* beschriebenen Verbb. die von STENHOUSE (LIEBIGS Ann. 89. 257; 104. 236) aus *Xanthoxylum piperitum* isolierte Substanz als *Xanthoxylum* zu bezeichnen, die von STAPLES (Amer. Journ. Pharm. 1829. 163) aus *X. fraxineum* erhaltene dagegen *Xanthoxylum N* u. die von COLTON (Amer. Journ. Pharm. 1890. 191) aus *X. Carolinianum* dargestellte Substanz *Xanthoxylum S* zu nennen. Vf. berichtet über Unters. der beiden letzteren Substanzen.

Xanthoxylum N. Die Verb. ist in k. A. wl., aber sl. in alkalihaltigem A. Zur Isolierung eignet sich deshalb am besten die folgende Methode. Die gepulverte Rinde von *X. fraxineum* wird mit k. Bzl. erschöpfend extrahiert. Der nach dem Verdunsten des Bzl. verbleibende ölige Rückstand wird mit dem gleichen Volumen 55%ig. alkoh. KOH vermischt und 3—4 Stunden stehen gelassen. Dann wird ebensoviel W. zugesetzt, als A. verwendet worden war, gut durchgeschüttelt und im Schütteltrichter über Nacht stehen gelassen. Die dunkel gefärbte alkal. Fl. wird nun von der darüberstehenden Schicht gelben Öles getrennt und mit CO₂ gesättigt. Die Fl. trübt sich zuerst, und dann scheidet sich das *Xanthoxylum N* in glitzernden Krystallen aus, die durch wiederholte Krystallisation aus A. + Tierkohle gereinigt werden. Blendend weiße Nadeln, die bei 132,5° zu einer gelblichen, innerhalb zweier Stunden nicht wieder erstarrenden Fl. schmelzen. Alkoh. Lsgg. sind farblos, nehmen aber bei Zusatz von KOH eine gelbliche Färbung an, die durch Säure wieder zum Verschwinden gebracht wird. 1 Teil löst sich in 49 Tln. k. A. und in ca. 25000 Tln. k. W. Die wss. Lsg. nimmt an der Luft eine bläuliche Fluorescenz an, die durch Alkali verstärkt wird und bei Säuresatz verschwindet. Konz. H₂SO₄ löst mit roter Farbe, aus der Lsg. wird die Verb. durch W. unverändert ausgefällt. Zus. und Mol.-Gew. entsprechen der Formel C₁₁H₁₄O₄. Die Verb. enthält eine CH₂O-Gruppe. Oxy- u. Ketogruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Bei Einw. von Brom in Eg. wird 1 Mol. Brom aufgenommen, und es entsteht wasserhaltiges *Xanthoxylum-N-dibromid*, C₁₁H₁₄O₄Br₂·H₂O. Weiße Krystallwarzen, F. 171° unter Aufbrausen, ll. in A., unl. in W., eine KOH enthaltende alkoh. Lsg. kann in jedem Verhältnis mit W. gemischt werden. Das bei der Bromierung aufgenommene Molekül W. kann weder durch Aufbewahren im Vakuum über H₂SO₄, noch durch 3-stünd. Erhitzen auf 110° entfernt werden. — Wird in eine Lsg. von *Xanthoxylum N* in Eg. HJ eingeleitet, so entsteht *Dihydroxanthoxylum N*, C₁₁H₁₆O₄, das sich bei Zusatz von W. als harte harzige Masse abscheidet. Weiße Nadeln (aus A.), F. 142—143°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., h. A., wl. in k. A., unl. in W. — Löst man *Xanthoxylum N* in einem Überschuß von eingestellter methylalkoh. Lsg. von KOH u. titriert das überschüssige Alkali nach dem Verdünnen mit W. mit n. Säure zurück, so zeigt die Verb. bei Anwendung von Methylorange als Indicator keine sauren Eigenschaften, gegen Phenolphthalein da-

gegen verhält sie sich, wie eine monobasische Pseudosäure. Gegen Resorcin verhält sich Xanthoxylin N wie das Anhydrid einer zweibasischen Säure, da es die Phthaleinrk. mit großer Deutlichkeit gibt.

Xanthoxylin S, $C_{14}H_{10}O_4$, weiße Krystalle (aus A.), F. 119–120°, scheint in naher Beziehung zum Xanthoxylin N zu stehen. Da es CH_2 weniger enthält, als letzteres, so ist es wahrscheinlich das nächst niedrigere Homologe des Xanthoxylin N. Eine CH_2O -Gruppe enthält Xanthoxylin S nicht. Möglicherweise ist es ein Alkohol oder Phenol, dessen Methyläther das Xanthoxylin N ist. Es könnte aber auch die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ in Betracht kommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1649–57. Nov. 1906. Northwestern Univ. School of Pharmacy.) ALEXANDER.

Franz Bardachzi, *Über den Blutfarbstoff der Thalassochelys corticata*. Der Blutfarbstoff der *Seeschildkröte* krystallisiert ziemlich leicht. Um die störenden Nachgerinnungen zu entfernen, wurde der zentrifugierte Brei der kernhaltigen Blutkörperchen mit W. versetzt und einige Stdn. auf etwa 50° erwärmt, wobei gleichzeitig der Blutfarbstoff in Lsg. geht. Das Filtrat gibt bei einem Alkoholgehalt von ca. 20% in der Kälte rasch und reichlich Krystalle. Beim raschen Krystallisieren entstehen rhombische, beim langsamen dickere, sechseckige Tafeln (näheres cf. Original). Sie sind wl. in k. W. — Zus. des durch Lösen in 40° W. und Fällen durch Zusatz von ca. 15% k. A. gereinigten luftgetrocknen Krystallpulvers war im Mittel: C 54,77%, H 6,99%, N 17,07%, S 0,38%, Fe 0,41%. Phosphor wurde nicht gefunden. Bei der spektrophotometrischen Unters. wurde $\frac{d'}{s}$ im Mittel zu 1,561 gefunden, was mit den Werten von HÜFNER für das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten für verschiedene Oxyhämoglobinsorten (1,578), wie für den von DRESEK für Menschenblut gefundenen (1,557) übereinstimmt. Die Best. des Absorptionsverhältnisses, d. h. des Quotienten der Blutfarbstoffkonzentration durch den Extinktionskoeffizienten ergab für Oxyhämoglobinkrystalle:

$$A = \frac{c}{s_0} = 0,002\,094, \quad A' = \frac{c}{s'_0} = 0,001\,334;$$

für Methämoglobin im Mittel:

$$A_m = 0,002\,075, \quad A'_m = 0,001\,753, \quad \frac{s'_m}{s_m} = 1,184.$$

v. ZEYNEK fand bei verschiedenen Säugetieren:

$$\text{für } A_m = 0,002\,077, \quad \text{für } A'_m = 0,001\,754, \quad \text{für } \frac{s'_m}{s_m} = 1,185.$$

Demnach ist der Blutfarbstoff der *Thalassochelys corticata* in optischer Hinsicht so gut wie identisch mit dem der bisher untersuchten Säugetiere. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 465–71. 23/11. [18/10.] 1906. Prag. Deutsch. med.-chem. Univ.-Inst.)

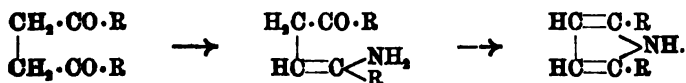
ROMA.

Rich. v. Zeynek, *Zur Frage des einheitlichen Hämatins und einige Erfahrungen über die Eisenabspaltung aus Blutfarbstoff*. In allen vom Vf. untersuchten Fällen war in der Mutterlauge vom umkrystallisierten Hämin eisenhaltiger Farbstoff enthalten, der die optische Hämatinrk., resp. nach Reduktion die Hämochromogenrk. typisch zeigte. Mehr als durch die Elementarsusammensetzung u. durch Krystallisation scheint der Hämatinkomplex durch seine Eigenschaft, unter O-Abspaltung Hämochromogen bilden zu können, charakterisiert. Man muß wohl diejenige Atomgruppe im Hämatin, welcher diese Farbenrk. zukommt, als die eigentliche, „prothetische“ Farbkomponente des Hämoglobins ansprechen, und diese Eigenschaften hängen mit dem Fe-Gehalt des Hämatins zusammen. — Das „Verdauungshämin“ des Vfa. (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 126; C. 1900. II. 682) hat nahe Be-

hängen zum typischen Häm, doch bestehen Unterschiede, die auf eine verschiedene Struktur zurückzuführen sind. Wie die Verss. des Vfs. zeigen (cf. Original), weist der durch Pepsinverdauung aus rotem Blutfarbstoff erhaltene Farbstoff eine größere Empfindlichkeit auf, als das bekannte Hämatin, und die Annahme ist berechtigt, daß die Eisenbindung des Verdauungshämatins eine weniger feste ist, als die im typischen Hämatin. Da der Eingriff der Pepsinverdauung ein geringerer ist, als jener anderer Methoden zur Hämendarstellung, so folgt, daß bei den letzteren die hartnäckigere Eisenbindung schon auf einer Umlagerung im Molekül bei der Lösung zu beziehen ist. Zwecks Verfolgung des normalen Hämoglobinabbaues angestellte Tierversuche, die fortgesetzt werden, zeigen, daß sich in bezug auf die Resorbierbarkeit, resp. auf die Eisenabspaltung Hämoglobin und Hämatin sehr verschieden verhalten. — Wird in eine Aufschwemmung von Hämatin in W. schweflige Säure eingeleitet, so bleibt im Dunkeln der Hämatinschlamm anscheinend unverändert; dem Tageslicht ausgesetzt, färbt sich die überstehende Fl. bald violettrot und zeigt die charakteristischen Streifen des Hämatoporphyrins; das abgespaltene Fe kann durch Schwefelammonium aus der Lag. gefällt werden. Auffallend zeigt sich die Lichtwirkung bei Behandlung von Hämoglobin mit schwefliger Säure. Die klare Hämoglobinslg. trübt sich bald unter Braunfärbung; im Dunkeln bleibt die Farbe unverändert, dem Tageslicht ausgesetzt, tritt an der belichteten Seite eine Rotfärbung auf. Der rote, etwa himbeerfarbene Nd. in Lauge gel. zeigt schön das Hämatoporphyrinspektrum, mit wenig CuSO_4 erhält man die Biuretrk. Mit Eg. u. NaCl erwärmt, entsteht eine tiefrote Fl. — Beim Hämatin ließ sich als erstes Stadium der Schwefligsäureleitrk. eine Aufnahme von Schwefel nachweisen; eine Abspaltung von O unter B. von Hämochromogen konnte dagegen nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Bei Luft-, resp. O-Abschluß scheint die Rk. beim Hämatin wie beim Hämoglobin nur bis zur B. einer die optischen Eigenschaften des Hämatoporphyrins gebenden Substanz zu gehen. Bei Ggw. von O wird hingegen die Lag. gelbrot und ist durch einen einseitigen Absorptionsstreifen im Blau ausgezeichnet. H_2O , bewirkt ein Abblässen der Farbe ohne Änderung ihres Charakters. Selbst die fast farblos gewordene Lag. zeigt das Hämatoporphyrinspektrum. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 472—81. 23/11. [18/10.] 1906. Prag. Deutsch. med.-chem. Univ.-Laboratorium.)

ROMA.

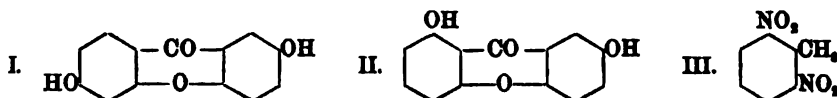
W. Borsche u. A. Fels, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf α,β -Diacyl-carbonsäureester, ein Beitrag zur Kenntnis der Pyrrolbildung aus 1,4-Diketonen.* 1,4-Diketone geben mit Ammoniak und primären Aminen Pyrrolverb. bei dieser Rk. treten wahrscheinlich ungesättigte 1,4-Aminoketone als Zwischenprodd. auf:



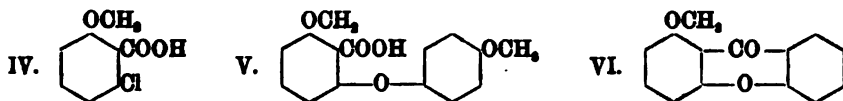
Die Isolierung dieser Zwischenprodd. ist bisher nur in einem Falle (KNORR, RABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3801; C. 1901. I. 398) gelungen. Die Vf. haben zwei weitere derartige Produkte, den 1-Acetyl-3-phenyl-3-amino- Δ^2 -propen-1-carbonsäureäthylester und den 1-Benzoyl-3-amino- Δ^2 -buten-1-carbonsäureäthylester, erhalten. Diese Aminoketonsäureester lassen sich in ungesättigte cyclische Ketolactame überführen.

Beim Sättigen einer absol.-äth. Lag. von Phenacylacetessigester mit NH_3 -Gas entsteht neben dem 2-Methyl-5-phenylpyrrol-3-carbonsäureester (I.) der 1-Acetyl-3-phenyl-3-amino- Δ^2 -propen-1-carbonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; Krystalle aus Bzl. durch absol. Ä., F. 125—127°; geht beim Aufbewahren im Exsiccator in den entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester über. Er wird beim Kochen

Sie gehen von *2,6-Dinitrotoluol* (III.) aus, das sie durch eine Reihe von Rkk. in *6-Chlor-2-methoxybenzoesäure* (IV.) überführen. Durch Kondensation dieser S. mit Hydrochinonmonomethyläther unter Anwendung von Kupfer als Katalysator entsteht *Dimethoxyphenylsalicylsäure* (V.), die mit H_2SO_4 in Euxanthondimethyläther übergeht und beim Verseifen Euxanthon liefert. In analoger Weise läßt sich *1-Oxyxanthon* synthetisch gewinnen.



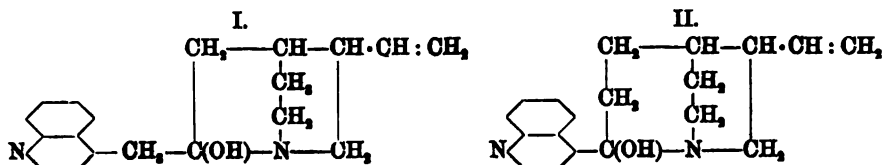
2-Chlor-6-nitrotoluol, $C_7H_5(NO_2)(CH_3)(Cl)$. *2,6-Dinitrotoluol* wird durch partielle Reduktion in Nitroaminotoluol und dann mittels der SANDMEYERschen Rk. umgesetzt. 20 g Dinitrotoluol in 80 ccm A. + 13 ccm konz. NH_3 wurden bis zur Gewichtszunahme von 11,2 g mit H_2S behandelt, das Prod. mit 10%ig. HCl extrahiert, die Lsg. diazotiert und zu heißer Kupferchlorürlsg. (aus 27,2 g $CuCl_2$) hinzugefügt. F. 37°. Daneben entsteht *Dimitroaminotoluol*, $C_7H_5H_2O_4N_4$. Braune Krystalle aus Eg. F. 198°. Durch Reduktion von 10 g Chlornitrotoluol mit 45 g $SnCl_2$ und 45 ccm 37%ig. HCl entsteht *2-Chlor-6-aminotoluol*. Das Chlorhydrat $C_7H_5NCl \cdot HCl$ bildet perlmutterglänzende Tafeln; ll. in W. — *2-Chlor-6-oxytoluol*. 10 g des Chloraminotoluols werden in verd. H_2SO_4 (9:100) gelöst, auf ein Gemenge von 150 g Eis und 10 g konz. H_2SO_4 gegossen, mit 4,8 g Nitrit diazotiert und mit sd. 50%ig. H_2SO_4 verkocht. F. 86°; Kp. 225°. Hieraus (10 g) entsteht mit 20%ig. NaOH (30 ccm) und Dimethylsulfat (10 ccm) *2-Chlor-6-methoxytoluol*. Farblose Fl.; Kp. 213,5°. Mit A. und Ä. mischbar. 10 g dieser Verb. mit 30 g $KMnO_4$ in 1 l W. gekocht, liefern *2-Chlor-6-methoxybenzoesäure*, $C_7H_5O_4Cl$ (IV.). Weiße Nadeln aus



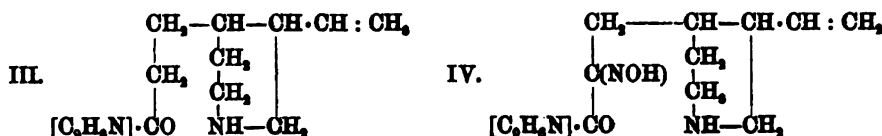
W.; F. 141°; wl. in k. W., ll. in A. und Ä. — *1-Methoxyxanthon*, $C_{14}H_{10}O_3$ (VI.). Aus 0,5 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol, 3,8 g Phenol, 1,9 g Chlormethoxybenzoesäure und 0,1 g Naturkupfer C bei 180–190° entsteht *Methoxyphenyläthersalicylsäure*, die direkt mit 8 ccm konz. H_2SO_4 erwärmt wird. Nadeln aus Bzl. oder Toluol; F. 138°; ll. in A. mit schwach blauer Fluorescenz; ll. in Eg. u. Bzl., wl. in sd. Lg. — *1-Oxyxanthon*, $C_{14}H_{10}O_3$. Aus 2 g Methoxyxanthon in 20 ccm Toluol mit 3 g $AlCl_3$. Hellgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 147°. — *Euxanthondimethyläther*, $C_{14}H_{10}O_4$ (Konstitution analog II.). Die aus 0,5 g Natrium in Methylalkohol, 0,05 g Naturkupfer C, 2,5 g Hydrochinonmonomethyläther u. 1,9 g Chlormethoxybenzoesäure bei 210–240° entstehende Säure wird mit 8 ccm konz. H_2SO_4 erwärmt. Farblose Nadeln aus Lg.; F. 149,5°. Liefert in Bzl. mit $AlCl_3$ *Euxanthon*. Gelbe Nadeln aus Toluol; F. 240°. (LIEBIGS Ann. 350. 108–17. 20/10. [31/5.] 1906. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) POSNER.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. Erste Abhandlung. Über die Spaltung des Isonitrosocinchotoxins*. Von den Toxinen, den wichtigen Umlagerungsprodd. der Chinabasen, leiten sich Monoisonitrosoverbindungen mit dem Komplex $-C(=NOH)-CO-$ ab, die demnach der BECKMANNschen Umlagerung fähig sein müßten. Es ist früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2770; C. 1905. II. 1186) gezeigt worden, daß in der Tat das Isonitrosomethylcinchotoxin mit PCl_5 Cinchoninsäure u. eine Base liefert, die als Nitril des Methylmerochinins aufgefaßt wurde. Diese

Auffassung wird jetzt experimentell begründet und die Resultate zur Aufstellung neuer Konstitutionsformeln für die Chinaalkaloide verwandt. Während die von KOENIGS für das *Cinchonin* vorgeschlagene Formel I. das Verhalten bei der Hydrolyse erklärt, sprechen die vorliegenden Verss. über das Isonitrosocinchotoxin für die Formel II. Zwischen beiden Formeln kann bisher noch nicht entschieden



werden. Auf die Diskussion der Formeln kann im Ref. nicht näher eingegangen werden. Entsprechend der neuen Auffassung hat das *Cinchotoxin* die Formel III., das *Isonitrosocinchotoxin* die Formel IV.

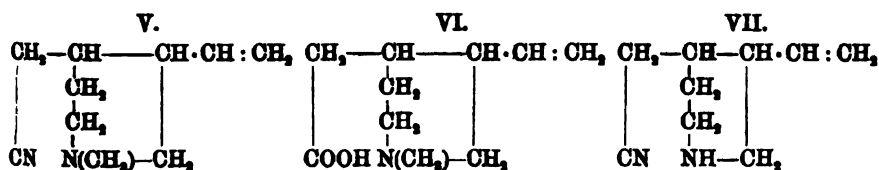


Experimenteller Teil (mitbearbeitet von Karl Ritter). I. Über das Nitril des N-Methylmerochinens. *Cinchoninjodmethylat*. Zu einer Mischung von 200 g Cinchonin und 2800 ccm A. wurden auf dem Wasserbad 110 g CH_3J in 200 g A. tropfenweise eingetragen und 4 Stdn. gekocht. Kocht man 109 g dieser Verb. mit 1200 ccm W., 130 g Eg. u. 130 g Natronlauge (1 : 3) 72 Stdn., so erhält man *Methylcinchotoxin*, F. 74–75°, nach vorherigem Sintern. — *Isonitrosomethylcinchotoxin* (vergl. RHODE, SCHWAB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 306; C. 1905. I. 541). Die aus Amylnitrit und Cinchotoxin erhaltene alkoh. Lsg. des Natriumisonitrosomethylcinchotoxins wird in W. gegossen, durch Ausäthern gereinigt u. CO_2 eingeleitet. F. 150°. Versetzt man 33,7 g Isonitrosoverb. in 350 ccm Chlf. unter Kühlung mit 22 g PCl_5 , zers. mit 100 g Eis, gießt in Natronlauge u. destilliert mit Wasserdampf, so erhält man das *Nitril des N-Methylmerochinens*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (V.). Farblose, piperidinartig riechende Fl., ll. in A., Ä., W. Kp_{44} . 252–255°; Kp_{46} . 162°; D_{20}^{20} . 0,9505. Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4803$; $[\alpha]_D^{20} = +17,11^\circ$ (0,971%ige wss. Lsg.). Stark basisch. Kocht man 5,2 g des Nitrils mit überschüssiger Barytlsg. 18 Stdn., so erhält man *N-Methylmerochinen* (VI.) zuerst als zähflüssiges Bariumsals, aus dem es mit H_2SO_4 in Freiheit gesetzt wird. Hellgelbe, harzige M., ll. in W., A., Chlf.; unl. in Ä. — Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$. Gelbe Blättchen aus A. oder Nadeln aus W. Zers. sich bei 218°. — Pikrolonat, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$. Gelbe Nadelchen aus A. Zers. sich bei ca. 210°. — Äthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$. Entsteht schon, wenn man das salzsaurer Sals mit A. erwärmt. Farblose, stark basisch riechende Fl. Kp_{22} . 147 bis 148°. — Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}, \text{HCl}$. Prismatische Nadeln aus A. F. 177°; ll. in W. u. h. A.; wl. in k. A.; unl. in Ä. — Chloraurat. Goldgelbe Nadelchen aus W. Zers. sich beim Kochen mit W. — Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$. Gelbe Nadeln aus W. F. 102–104°; ll. in h. W. und A.; wl. in k. W. und A.; unl. in Ä. — Pikrolonat, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$. Hellgelbe, prismatische Nadeln aus W. F. 152–154°.

II. Über das Nitril des N-Äthylmerochinens. *Isonitrosodäthylcinchotoxin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. 53 g Äthylcinchotoxin (von CLAUS und KEMPERDICK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 2286 als Äthylcinchonin beschrieben) werden in eine Lsg. von 7,2 g Natrium in 150 ccm A. eingetragen und bei 5° mit 22 g Amylnitrit versetzt. Nach 24 Stdn. wird mit 450 ccm W. verdünnt, durch Ausäthern gereinigt u. mit CO_2

gefällt. Weiße Nadelchen aus A. F. 136°; ll. in h. A. und Chlf.; wl. in k. A. u. Bsl.; swl. in W. und Ä. — *Nitril des N-Äthylmerochinens*, $C_{11}H_{15}N_2$ (Konstitution analog V.), entsteht aus dem Isonitrosoäthylcinchotoxin analog der Methylverb. Farblose, piperidinartig riechende Fl. Kp_{760} . 268°; zll. in W. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{11}N_2J$. Prismatische Nadeln aus Methylalkohol. Zers. sich bei 230–233°. — *N-Äthylmerochinenäthylester*, $C_{15}H_{23}O_2N$. Aus vorstehendem Nitril durch 20-stdg. Kochen mit Natronlauge (1:3) und Erwärmen des Chlorhydrats der erhaltenen Verb. mit A. Farbloses, bewegliches Öl von stark basischem Geruch. Kp_{15} . 158 bis 160°. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{23}O_2NCl$. Weiße Nadelchen aus A. F. 213°. — Bromhydrat, $C_{15}H_{23}O_2NBr$. Weiße Nadelchen aus Aceton. F. 187–188°. — *Dibromid des Äthylmerochinenäthylesterbromhydrats*, $C_{15}H_{23}O_2N_2Br_2$. Entsteht durch Bromanlagerung in Chlf. Weiße Nadelchen aus A. Zers. sich bei 183°. Durch Verseifen des Äthylesters mit verd. HCl entsteht *Äthylmerochinen* (Konstitution analog VI.). — Chlorhydrat, $C_{11}H_{20}O_2NCl$. Weiße Nadelchen aus Aceton. F. 166°.

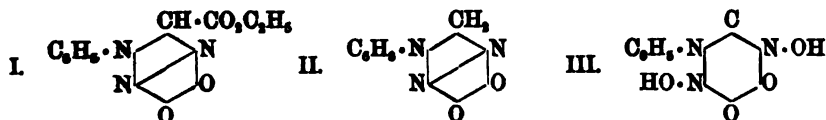
III. Über das Nitril des Merochinens. 30 g Isonitrosocinchotoxin in 300 ccm Chlf. werden bei 0° mit 19,4 g PCl_5 versetzt u. 6 Stdn. geschüttelt. Dann wird mit 100 g Eis zers., die wss. Lag. in Natronlauge (1:3) gegossen und ausgethert. Das *Nitril des Merochinens*, $C_8H_{11}N_2$ (VII.), ist eine farblose Fl. Kp_{15} .



147–150°. — Pikrolonat, $C_{15}H_{23}O_4N_2$. Gelbe Blättchen aus A. Zers. sich bei 215 bis 217°. Neben dem Nitril entstand noch eine höher siedende Verb. (Nadeln, F. 90°) die noch nicht näher untersucht ist. (LIEBIGS Ann. 350. 180–203. 20/10. [14/8.] 1906. Jena. Chem. Lab. d. Univ.)

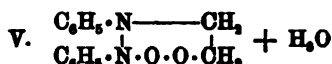
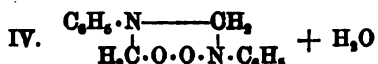
POSNER.

Milorad Z. Jovitschitsch, *Über Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthalten*. III. Mitteilung. (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2426; 31. 3036; C. 97. II. 1102; 99. I. 275.) Das aus dem *Äthylester der Phenylasdioxdiasincarbonsäure* (I) mit verd. Alkalien entstehende Phenylasdioxdiasin (II) geht bei weiterer Einw. von Alkali über in Phenylidioxihydrasdioxdiasin (III). Die Konstitution des letzteren folgt aus der Leichtlöslichkeit in Alkalien, der B. von Mono- u. Dialkalisalzen, der Molekulargewichtsbest., sowie daraus, daß es sich ebenso leicht aus Verb. I wie aus II bildet und mit sd. Mineralsäuren dasselbe Produkt liefert wie Verb. II. — Aus Chlorisonitrosoessigester (I. c.) erhält man mit Toluidinen u. Xylidinen dem Phenylisonitrosoglykokollester homologe Verbb., die weiter in die entsprechenden Asdioxdiasinester etc. überführbar sind.



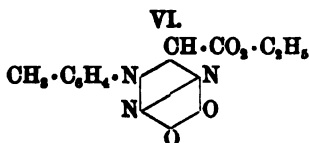
Phenylasdioxdiasin (II) entsteht aus dem Phenylasdioxdiasincarbonsäureester in wenig W. mit 2 Mol. $\frac{1}{10}$ -n. Alkali; blaßgrünliche Nadeln (aus h. W.), zers. sich über 250°; frisch gefällt all. in k. Mineralsäuren, h. A. und h. W.; unl. in kalten Alkalien; swl. in Ä. Ag-Salz: gelatinöser, gelber Nd. — Kocht man den Ester I. 1 Stunde mit über 6 Mol. $\frac{1}{10}$ -n. Alkali oder das Phenylasdioxdiasin mit 4 Mol.,

so erhält man *Phenyldioxyhydrasdioxdiasin*, $C_7H_6O_4N_2$ = III., goldgelbe Schuppen, F. 205°; sl. in A., fast unl. in Ä., k. W. u. Säuren; mit roter Farbe l. in Alkalien. Die Alkalisalze sind sl. in W. und werden durch CO_2 leicht zers.; das Monosalz wird an der Luft gelblich, das Disalz verändert sich nicht. — $Ag_2 \cdot C_7H_6O_4N_2$: rotbrauner Nd. — Die aus II. oder III. mit sd. Mineralsäuren entstehende Verbindung $C_{11}H_{10}O_5N_2$ = IV. oder V., bildet weiße Nadeln, F. 244°; gibt mit Alkalien eine tiefgelbe, beim Kochen rot werdende Lag. Gegen rauchende HNO_3 u. konz. H_2SO_4 ist sie auch beim Kochen beständig.



Homologe des Phenyliisonitrosoglykokollesters. Die Darst. erfolgt in analoger Weise (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 156; C. 1902. I. 411). *o-Tolyliisonitrosoglykokollester*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$ = $(CH_3)C_6H_4 \cdot NH \cdot O \cdot (NOH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, weiße, würfelförmliche Krystalle (aus A.-W.), F. 88°; ll. in A. und Ä., wl. in k. W. — *m-Tolyliisonitrosoglykokollester*, bräunliche Krystalle (aus A.-W.), F. 123°. — *p-Tolyliisonitrosoglykokollester*, Krystalle (aus Ä.), F. 125°. — *m-Xylyliisonitrosoglykokollester*, Krystalle, F. 79°.

Die Überführung dieser Verbb. in die entsprechende Asdioxdiasinderivate erfolgt wie beim Phenylester. — *o-Tolylasdioxdiasincarbonsäureester*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$ = VI.,



sehr leichte, baumwollähnliche, seidenglanzende Nadelchen (aus sd. A.), F. 157°; fast unl. in W., Ä. und Säuren, in A. etwas leichter l. als der Phenylester: in Alkalien löst er sich mit violetter Farbe zu Monosalzen. Ag-Salz, aus einer Lag. des Esters in sd. A. und etwas NH_3 mit $AgNO_3$, roter Nd. — *o-Tolylasdioxdiasin*, blaßgelbe Nadeln

(aus h. W.), schwärzt sich von 240° ab, F. 254°; frisch gefällt ll. in verd. Säuren, sl. in A., wl. in Ä., fast unl. in Alkalien. Beim Kochen mit Säuren entstehen weiße, mit Alkalien gelb werdende Nadeln, F. 254°. Das Ag-Salz ist gelb, gelatinös. — *o-Tolyldioxyhydrasdioxdiasin*, goldgelbe Schuppen, F. 178°; sl. in sd. A., wl. in Ä., unl. in k. Säuren; mit sd. Säuren entsteht dieselbe Verb. wie aus Tolylasdioxdiasin. Mit Alkalien entstehen durch CO_2 nicht zersetzbare Mono- und Disalze. — *m-Tolyl-* und *m-Xylylasdioxdiasincarbonsäureester* verhalten sich wie die Homologen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3821–30. 24/11. [6/11.] 1906. Belgrad. Chem. Lab. d. Serb. Militärakad.)

BLOCH.

Physiologische Chemie.

W. H. Bloemendal, *Beitrag zur Kenntnis des Stärkemehls*. Die Elementaranalysen von Stärkemehlarten, *Amylum solani*, *orizae*, *tritici* u. *marantae* stimmen mit den für reines, $(C_6H_{10}O_5)_x$, berechneten Werten, sowie untereinander gut überein.

	D. in W.	D. in 96%ig. A.	Asche	Wasser	Verbrennungswärme
<i>Amylum solani</i> . . .	1,458	1,488	0,26	19,88	4000 cal.
„ <i>oryzae</i> . . .	1,498	1,485	0,58	13,23	4001 „
„ <i>tritici</i> . . .	1,476	1,484	0,40	15,95	4004 „
„ <i>marantae</i> . . .	1,474	1,495	0,22	16,61	4027 „

Bestst. der D., des Aschengehaltes, des Gehaltes an W. von luftgetrocknetem Material und der Verbrennungswärme des wasserfreien Materials lieferten die Werte der

obigen Tabelle, wobei aber die Zahlen für die D. in Anbetracht der Schwierigkeiten der Unters. nur mit Vorbehalt gegeben sind.

Der Hauptbestandteil der Stärke ist β -Amylose, der Gehalt an α -Amylose schwankt nach der Unters. des Vf. von 8,3—17%, ein Nebenbestandteil ist Amylodextrin und andere Hydrolyseprodd. Der Unterschied der beiden Amylosearten kann chemisch höchstens in einer Verschiedenheit des Wassergehaltes beider Stoffe zu suchen sein, wie aus den leichten Übergängen der sich mit Jod nicht färbenden α -Amylose und der sich blau färbenden β -Amylose ineinander hervorgeht. Stärkelag., die infolge der Unlöslichkeit von α -Amylose in W. nur die β -Verb. enthalten kann, ist nicht haltbar, sondern scheidet je nach ihrer Bereitungsart und Konzentration nach längerer oder kürzerer Zeit einen Stoff aus, der dem ursprünglichen Stärkemehl ähnlich ist, aber α - u. β -Amylose in einem anderen Verhältnis enthält. Es hat also eine Zurückbildung der β -Amylose aus der α -Verb. stattgefunden, ebenso wie die α -Verb. an der Luft oder beim Kochen mit W. allmählich in die β -Verb. übergeführt werden konnte. Vielleicht sind die beiden Stoffe chemisch identisch und nur physikalisch, etwa durch die Art der Aneinanderlagerung der Pseudokrystallnadelchen, verschieden.

Der Gehalt des Stärkemehls an Amylodextrin macht sich durch deutliche Rotfärbung bei Zusatz von Jodlag. bemerklich. In Stärkemehl von *Chelidonium majus*, *Gentiana lutea*, *Iris germanica*, *Phalaenopsis spec.*, *Serapias lingua*, *Stanhopea oculata* wurde es gefunden, in einer Handelsware *Amylum marantae* hat es Vf. nicht nachweisen können. Gelegentlich tadelt Vf., daß man bei der fabrikmäßigen Bereitung des Stärkemehls die noch Spuren S. enthaltende M. bei ca. 30° trocknet. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1249—65. 1/12. [Nov.] 1906. Lab. d. Kolonialmuseums in Haarlem.)

LEIMBACH.

Joseph S. Chamberlain, *Untersuchungen über die Eigenschaften der Weizenproteine*. I. Die Trennung der Proteine. Die Angabe verschiedener Autoren über die Anzahl der im Weizen enthaltenen Proteine schwanken zwischen 3 u. 5. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Unters. teils mit Weisengluten allein, teils mit dem Weizen als solchem ausgeführt worden sind. Wie Vf. später zeigt, ist Weisengluten von schwankender Zus., wenn es nicht nach genau der gleichen Methode und unter den gleichen Bedingungen dargestellt worden ist, und enthält nicht alle Proteine des Weizens. Vers. zur quantitativen Trennung der Proteine des Weizens, über die Vf. zunächst berichtet, führten zu den folgenden Resultaten: 1. Um dem Weizen in geeigneter Weise die alkohollöslichen Proteine zu entziehen, ist es notwendig, lufttrocknen Weizen oder Mehl direkt mit kaltem A. zu extrahieren. Im Verhältnis zum Mehl sind relativ große Mengen Lösungsmittel zu verwenden, d. h. 100 cem A. auf 2—4 g Mehl. Die Extraktion ist 24 Stdn. lang fortzusetzen. Sowohl h. A., als auch getrocknetes Mehl geben anormale Resultate. — 2. Die gleichen Extraktionsbedingungen sind bei Anwendung von Salzlag. einzuhalten. 5%ige Kaliumsulfatlag. extrahiert praktisch dasselbe, wie 10%ige NaCl-Lag., und ist der letzteren vorzuziehen, weil dann bei der Zers. der Prodd. nach KJELDAHL die Entw. von HCl vermieden wird. Für 4—6 g Mehl werden 100 g Salzlag. verwendet und die Extraktion 24 Stdn. lang unter häufigem oder ständigem Schütteln fortgesetzt. — 3. Bei der Extraktion mit A. wird neben dem alkohollöslichen Protein, dem Gliadin, ein großer Teil der salzlöslichen Proteine, wahrscheinlich ein Albumin und eine Proteose (vgl. OSBORNE u. VOORHEES, Amer. Chem. J. 15. 392; C. 93. II. 587), extrahiert. Bei Vers. zur quantitativen Trennung der Proteine muß diesem Extraktionsüberschuß Rechnung getragen werden. — 4. Vf. hält es nicht gerechtfertigt, die Weizenproteine in mehr als zwei Gruppen, d. h. in alkohollösliche und alkoholunlösliche, zu trennen, weil die

weitere Trennung solche Schwierigkeiten bereitet, daß einer solchen Trennung kein bestimmter Wert beizumessen ist.

II. Weisengluten. Es ist früher angenommen worden, daß die Proteine des Weizens vollständig in der als Weisengluten bezeichneten Substanz enthalten seien. Das Gluten wird auf einfache mechanische Weise erhalten, indem Stärke und 1. Bestandteile durch Kneten einer kleinen Teigkugel in einem schwach fließenden Wasserstrahle entfernt werden. Die Best. der Glutenmenge, sowohl feucht als auch trocken, wird als wichtig für die Beurteilung von Weizen u. Mehl für Backzwecke angesehen. NORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 8; C. 1906. I. 59) hat die Zus. des Rohglutens studiert u. hat die Beziehungen zwischen Gluten und Gesamtproteingehalt ermittelt. Die Resultate NORTONS gründen sich auf die Analyse des Glutens selbst und auf die Best. des Nicht-Proteingehaltes desselben. Vf. hat den Proteingehalt des Waschwassers ermittelt, das beim Auswaschen des Glutens erhalten wird, und kommt auf Grund dieser Unterss. zu Folgerungen, die mit denen NORTONS übereinstimmen. Aus den Resultaten des Vfs. ergibt sich folgendes: 1. Trocken es Gluten enthält ca. 75% Proteine u. ca. 25% Nicht-Proteine. — 2. Vom Gesamtproteingehalt des Weizens sind ca. 60–65% im Gluten zugegen, u. ca. 35–40% gehen beim Auswaschen verloren. — 3. Dadurch, daß der Nicht-Proteingehalt des Glutens durch den Proteinverlust beim Auswaschen nahezu ausgeglichen wird, wird veranlaßt, daß Glutenbest. roh mit dem aus dem Gesamt-N-Gehalt berechneten Gesamt-Proteingehalt übereinstimmen. Der Glutengehalt ist bei ganzem Weizen gewöhnlich niedriger, bei Mehlen höher, als der Gesamt-Proteingehalt. — 4. Der im Gluten vorhandene Gesamt-Proteingehalt ist um ca. 15% geringer, als die Summe von Gliadin und Glutenin, die bei der Extraktion des Weizens erhalten wird, und der Proteinverlust beim Auswaschen des Glutens ist mehr als gleich dem Gehalt an salzlöslichen Proteinen. Der Proteinverlust bei der Best. des Glutens geschieht demnach auf Kosten von Gliadin und Glutenin, den eigentlichen Glutenproteinen des Weizens. — 5. Die Best. des Glutengehaltes kann keinerlei Aufklärung bringen, die nicht entweder durch die Best. des Gesamt-Proteingehaltes oder durch Best. der alkohollöslichen u. alkoholunlöslichen Proteine erhalten werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1657–67. Nov. 1906. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chemistry.)

ALEXANDER.

J. de Rey-Pailhade, *Chemische Unterscheidungsmerkmale zwischen Serumalbumin und Myoalbumin durch den Philothionwasserstoff*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 987; 33. 850; C. 1904. II. 1157; 1905. II. 689.) Das *Eiereiweiß* läßt sich durch tagelange Behandlung mit S in der Kälte in einen dem Serumalbumin analogen, wenn nicht mit diesem identischen Eiweißkörper verwandeln. Man hat daher zu unterscheiden zwischen einem Albumin mit und einem solchen ohne Philothionwasserstoff. Das Myoalbumin, welches man durch Maceration von fein zerkacktem Muskelfleisch mit k. W., Filtrieren der Fl. und Koagulieren des Filtrats durch Erhitzen erhält, gehört zur ersteren, das Serumalbumin bekanntlich zur letzteren Klasse. Geprüft wurden in dieser Richtung Ochsen-, Kalb-, Pferde-, Truthahn- und Fischmuskeln. Es genügt bereits eine Maceration von wenigen Minuten, um eine zu einem Vers. hinreichende Menge Myoalbumin zu lösen. Auch die durch 5–6-stündige Maceration der Muskel mit dem gleichen Gewicht k. W. erhaltene sähfl. Lsg. gibt nach dem Filtrieren mit S bereits ohne Koagulation etwas H₂S. Der nach mehrfacher, längerer Auswaschen der zerkackten Muskeln verbleibende Rückstand ist gegen S nahezu inaktiv; das Myoalbumin ist also allein philothionhaltig. Eine mehrtägige Behandlung des Myoalbumins mit S macht dasselbe inaktiv. Das nicht-philothionhaltige Myoalbumin erhält man direkt durch eine Maceration von Schaf-uterus mit der doppelten Gewichtsmenge 15%ig. A.; das Filtrat liefert beim Er-

hitzen ein gegen S inaktives Koagulum. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1030—31. 5/11. 1906.)
DÜSTERREHN.

J. de Rey-Pailhade, *Über den Philothionwasserstoff*. Nach A. GAUTIER entwickelt Eiereiweiß beim Erhitzen mit W. auf 170° 0,1% H, während nach HEFFTER 100 ccm Eiereiweiß im Maximum 2,35 mg H_2S liefern, entsprechend 0,00115 g H pro 100 g Eiweiß. Dieses Verhältnis von 1:87 zeigt, daß der Philothionwasserstoff zu dem von GAUTIER erhaltenen H in keiner Beziehung steht. Der Philothionwasserstoff scheint Aldehydcharakter zu besitzen. Eine aktive, schwach alkoh. *Myoalbumin*lg., welche 15 Tage lang der Einw. des Luftsauerstoffs ausgesetzt wurde, veränderte sich während dieser Zeit nicht. Diesen Unterschied in der Wrkg. des O und S auf den Philothionwasserstoff des Myoalbumins erklärt Vf. damit, daß der Philothionwasserstoff infolge seiner besonderen Bindung mit dem Eiweißmolekül sich in dem Zustande der Überhitzung auf 250° befindet, bei welcher Temperatur die Verb. von H mit S möglich, diejenige mit O aber noch nicht möglich sei. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1031—33. 5/11. 1906.)
DÜSTERREHN.

Egon Pribram, *Untersuchung über das Vorkommen von Brom in normalen menschlichen Organen*. Zur Unters. menschlicher Organe auf Brom benutzte Vf. folgendes Verf. Die verkleinerten u. reichlich mit NaOH versetzten Organe werden in Porzellanschalen auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, dann weiter mehrere Tage mit kleiner Flamme, mit einer Porzellanplatte bedeckt, erhitzt, mit h. W. extrahiert, filtriert, der Rückstand nochmals (unter Kalkzusatz) verascht u. wieder mit W. ausgelaugt. Die Wasserextrakte wurden auf ca. 300 ccm eingedampft mit so viel H_2SO_4 versetzt, daß der Gehalt von 500 ccm 1-n. H_2SO_4 entsprochen hätte. Die klare, gelbe Fl. wurde nach SPECKETERS Vorschrift (Z. f. Elektroch. 4. 539; C. 98. II. 309) der Elektrolyse unterworfen. Als Anode diente ein ca. 80 qcm großes Blech aus reinem Ag, die Kathode war ein kleines Platinblech. Der elektrische Strom hatte eine Spannung von 0,42—0,45 Volt. Während der Elektrolyse wurde ein langsamer Strom reinen Wasserstoffs eingeleitet. — Zwei (menschliche) Schilddrüsen und eine Ochsenhilddrüse wurden ferner genau nach BALDIS Angabe (Arch. ital. de Biologia 29. 353) behandelt. Die Vers. des Vfs. ergeben, daß im Gehirn, der Leber, der Milz und der Schilddrüse des Menschen normalerweise irgend größere Mengen von Bromverb. nicht vorkommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 457—64. 23/11. [18/10.] 1906. Prag. Deutsch. med.-chem. Inst. d. Univ.)
ROMA.

F. Best, *Über Carminfärbung des Glykogens und der Kerne*. Es kommt bei der Färbung im wesentlichen darauf an, die Carminlg. nahe an die Fällungsgrenze zu bringen. Ältere Carminlgg. werden durch Zusatz abnehmender Mengen von A., Methylalkohol u. s. ausgefällt; zugleich steigt bis zu einer gewissen Grenze die Färbekraft. Alle alkal. Carminlgg. eignen sich mehr oder weniger zur Glykogenfärbung, die meisten nach monatelanger Reifung. Bestiglich einer genauen Vorschrift der mkr. Färbung des Glykogens wie auch der Kernfärbung mit Carminlgg. siehe Original (Z. f. wiss. Mikrosk. 23. 319—22. 15/11. [20/7.] 1906. Dresden. Pathol. Inst. d. Friedrichstädter Krankenhauses.)
ROMA.

K. Agadschanianz, *Über den Einfluß des Adrenalins auf das in Leber und Muskeln enthaltene Glykogen*. Als sichere Methode, Kaninchen glykogenfrei zu machen (vgl. GATIN-GRUZEWSKA, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1185; C. 1906. II. 141) kann man die Adrenalinbehandlung nicht ansehen; ein Einfluß ist aber ohne Zweifel vorhanden. In den Muskeln der mit Adrenalin behandelten Tiere —

die 60 Stunden hungerten — war nie Glykogen nachzuweisen, während die Muskeln der Kontrolltiere (nach 65-stünd. Hunger) in drei Fällen wägbare Mengen von Glykogen enthielten, in einem wenigstens Spuren. — Die Wirkung auf die Leber ist weniger eklatant. In 2 Fällen enthielt die Leber kein Glykogen, in 2 Fällen deutliche Mengen, und in einem Falle war auch die Leber eines Kontrolltieres glykogenfrei. (Biochem. Ztschr. 2. 148—53. 1/11. [3/10.] 1906. Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.)
 ROMA.

A. Wassmuth, *Über die Veränderung der Leitfähigkeit des Harnes bei Anwesenheit von Eiweiß*. Der n. Harn erleidet durch das Kochen nur eine geringe — etwa 0,2% betragende — Vermehrung der Leitfähigkeit; letztere wird durch eine sich anschließende Filtration nicht verändert. Hühnereiweiß, im n. Harn gel., setzt die Leitfähigkeit desselben um den gleichen Betrag herab, wie wenn dasselbe Eiweiß durch Kochen ohne Filtration in Suspension erhalten wird. Die prozentuale Änderung (p) der Leitfähigkeit des ungekochten u. gekochten, Eiweiß enthaltenden (pathologischen) Harnes steht innerhalb gewisser Grenzen im konstanten Verhältnis zu der zugehörigen, in 100 ccm Harn enthaltenen Menge (q) an Eiweiß. Einer Änderung der Leitfähigkeit um $p = 2,463\%$, entspricht im Mittel eine Eiweißmenge $q = 1\%$; darauf läßt sich eine Methode gründen zur *Best. des Eiweißgehaltes im Harn*. Wird eiweißhaltiger Harn auf die Hälfte verd., so sinkt sowohl die prozentige Änderung p , als die Eiweißmenge auf den halben Wert, so daß das Verhältnis beider doch dasselbe bleibt. Hierin liegt die Begründung der erwähnten Methode. (Arch. f. klin. Med. 88. 123—32. 24/10. [10/4.] 1906. Innsbruck. Med. Klinik d. Univ.)
 PROSKAUER.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente*. Die mit Trypsin beladenen, stark tryptisch wirksamen Fibrinflocken in HCl verschiedener Konzentration gelegt, werden von einer bestimmten Säurekonzentration an weniger wirksam. Die Wirkung der HCl beruht zum Teil, wenn nicht ganz, auf einer Ablösung des Enzyms von den Flocken. Trypsin findet sich in der Säure gelöst. — Die an Fibrinflocken fixierten Fermente werden — bei geeigneter Versuchsanordnung — infolge der antifermentativen Wirkg. des Bluteserums unwirksam gemacht. — Kocht man Rinder- oder Kaninchenserum mit W. aufs Dreifache verd. auf, so erhält man eine dick-trübe Fl., die durch Pepsin oder Trypsin schnell geklärt wird. Das Verf. gibt bei Reihenvers. schnell quantitative Aufschlüsse. — Setzt man zu dem trüben Rinderserum gleiche Mengen HCl und W., aber steigende Pepsinmengen, so werden die Proben mit dem größten Pepsingehalt zuerst geklärt, allmählich folgen die anderen. Die Klärung bleibt aber nicht dauernd bestehen, sondern die zuerst geklärten Proben trüben sich zunächst, dann nach u. nach die übrigen. Kocht man die wasserklaren Proben in dem Stadium der Klärung auf, so bleiben sie dauernd klar, die wieder getrüben geben in der Siedehitze ein dickes Koagulat, während die Proben ohne Ferment, die nur Säure enthalten, durch Erhitzen zum Teil geklärt werden. (Biochem. Ztschr. 2. 144—47. 1/11. [2/10.] 1906. Heidelberg. Pharmakol. Inst.)
 ROMA.

Julius Baer, *Über die Wirkung des Serums auf die intracellulären Fermente*. (Vgl. BAER u. LOEB, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 1; C. 1905. II. 345.) Vf. faßt die Resultate der Arbeiten in folgenden Sätzen zusammen. Säure und Alkali bewirken, in geringen Mengen zur autolyzierenden Leber zugesetzt, eine Beschleunigung der Proteolyse, in größeren Mengen eine Hemmung. Die Hemmung, die Serum auf die Autolyse der Leber ausübt, scheint nicht allein von seinem Eiweißgehalt und nicht vom Verhältnis seines Globulin- zum Albumingehalt abhängig

zu sein. Es scheinen hier noch unbekannte Faktoren von Bedeutung zu sein. Das Serum verzögert nur die Fermenthemmung, ohne sich mit dem Ferment zu verbinden oder es abzutöten. Das Ferment geht nicht beim Schütteln mit Serum in Lag. — Die NH_3 -Abspaltung wird durch Serumszusatz zur autolisierenden Leber nicht gehindert. — Eiter verdaut nicht natives, wohl aber denaturiertes Serum, seine proteolytische Wirkung wird durch Zusatz nativen Serums verzögert. — Lymphdrüsen von Kind üben keine Heterolyse aus, ihre Autolyse wird durch Zusatz nativen wie denaturierten Serums gehindert. — Milzautolyse wird durch Serumszusatz nur unbedeutend gehemmt, gelegentlich scheint auch die Milz beim Hund eine Verdauung denaturierten Serums zustande zu bringen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 68—91. 22/11. 1906. Straßburg. Med. Klinik.) RONA.

Jacques Loeb, *Weitere Beobachtungen über den Einfluß der Befruchtung und der Zahl der Zellkerne auf die Säurebildung im Ei*. Die früher gemachte Annahme vfa., daß mit der Befruchtung die Säurebildung im Seeigelei eine erhebliche Steigerung erfahren müsse (Biochem. Ztschr. 1. 183; C. 1906. II. 808) konnte durch Anwendung von Neutralrot bewiesen werden. Unbefruchtete wie frisch befruchtete Eier färben sich in einer Lag. von Neutralrot (2—3 Tropfen einer $\frac{1}{100}$ grammol. Lag. in 50 ccm Seewasser) rot; nach 20—40 Min. in n. ungesättigtes Seewasser gebracht, entfärben sich die unbefruchteten Eier allmählich, die befruchteten werden immer intensiver rot. Ferner wird gezeigt, daß die Eier sich umso stärker, resp. rascher mit Neutralrot färben, je weiter sie in der Entw. fortschreiten. — Die Abhängigkeit des Aufbaues von Kernmaterial von der Ggw. von freiem Sauerstoff und von Oxydationsprozessen weist darauf hin, daß es sich hier um eine oxydative Synthese handelt. (Näheres cf. Original.) — Das Neutralrot kann als Indicator für lebende Substanz dienen; nur das lebende Seeigelei färbt sich mit Neutralrot; ist das Ei getötet, so gibt es seinen Farbstoff sofort an das Seewasser ab. Umgekehrt tritt eine Blaufärbung der Eier bei Zusatz wss. Lackmoidlag. zum Seewasser nur dann ein, wenn die Eier tot sind. Das lebende Protoplasma des Eies hat demnach eine (schwach) saure Rk., während das tote alkal. reagiert. (Biochem. Ztschr. 2. 34—42. 12/10. [14/8.] 1906. California. HERZSTEIN Research-Lab. of the Univ.) RONA.

W. Erb jun., *Über den Einfluß von Blutdruckschwankungen auf die Konzentration des arteriellen und venösen Blutes*. Zur Erhöhung des Blutdruckes wurden Legg. von Suprarenin und von dem ähnlich wirkenden Methylaminoacetobrenscatechin intravenös injiziert. Bestimmt wurde der Hämoglobingehalt und die Trockensubstanz des Blutes. Zusammengefaßt geht das Ergebnis dahin, daß bei Schwankungen des Blutdruckes eine Änderung der Blutkonzentration — eine Zunahme bei Steigerung, eine Abnahme bei Senkung des Druckes — im arteriellen u. venösen System nachweisbar ist. Bei Drucksteigerung durch Suprarenin nimmt die Trockensubstanz des Blutes schnell zu, sinkt aber bei der darauffolgenden Druckerniedrigung sehr langsam. (Arch. f. klin. Med. 88. 36—54. 24/10. [Juni] 1906. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. 7. Mitteilung. A. Waldstein, *Über die Abhängigkeit der Harnabsonderung von der chemischen Beschaffenheit des Blutes und dem Zustande der Niere*. (Vgl. Z. f. Biolog. 47. 1; C. 1905. II. 153.) Unter Hinweis auf das Original seien als die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit folgende hervorgehoben. Für die Diurese ist es nicht gleichgültig, ob die von Blut durchströmte Niere einem gefütterten oder einem nicht gefütterten Tiere angehört. Hingegen ist es unwesentlich, ob das einem harnspendenden Tier transfundiertes Blut Fütterungsblut oder Hungerblut ist. — Jede noch so geringfügige

Veränderung der physiologischen Beschaffenheit des Blutes, d. h. seiner chemischen Zus. wirkt diuretisch. — Die Tatsache, daß die Niere eines gefütterten Tieres NaCl besser ausscheidet als diejenige eines Hungertieres, unabhängig von der Art des durchströmenden Blutes, spricht zugunsten der Hypothese von ASHER, nach welcher die Nierenzelle je nach ihren durch den Zustand des Gesamtorganismus bedingten Eigenschaften ein verändertes Scheidevermögen besitzt. (Biochem. Ztschr. 2. 1—33. 12/10. [8/8.] 1906. Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Låwen, *Vergleichende Untersuchungen über die örtliche Wirkung von Cocain, Novococain, Alypin und Stovain auf motorische Nervenstämmе*. Vers. mit gleichkonz., isotonischen Cocain-, Novocain-, Alypin- und Stovainlsgg. am Froeschischia-dicus ergaben, daß diese Substanzen innerhalb einer Stunde die Erregbarkeit der Nerven auf etwas weniger als auf die Hälfte herabsetzen. Durch Spülung mit indifferenten Fl. lassen sich diese Substanzen, am schnellsten Novocain, wieder völlig aus den Nerven herauswaschen. Beim Stovain gelingt es nicht, durch Spülung die ursprüngliche Erregbarkeit der Nerven wieder herzustellen. Näheres cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 138—60. 22/11. 1906. Leipsig. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

Fritz Sachs, *Mitteilung über den Einfluß des Inosits auf das Kaliblätherherz*. Wie die Verss. zeigen, beeinflußt Inosit die Tätigkeit des Froschherzens stark in günstigem Sinne, so daß es in seiner physiologischen Wrkg. dem Zucker nahe steht, ihn aber bezüglich der Wirksamkeit übertrifft. (PFLÜGERS Arch. 115. 550—54. Greifswald. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Grimmer, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Verdauung, unter besonderer Berücksichtigung der Eiweißverdauung*. Die Hauptergebnisse der über die Eiweißverdauung im Magen und im Dünndarm beim Pferde angestellten Verss. sind die folgenden. Die Gesamtsäure des gemischten Mageninhaltes, die kurz nach Beginn der Verdauung infolge des verschluckten Speichels sehr gering ist, steigt langsam an, um frühestens in der vierten Verdauungstunde nahezu konstant (ca. 0,3%, auf HCl berechnet) zu werden. Der wirkliche HCl-Gehalt liegt aber viel niedriger, da die Acidität in den ersten Stunden vorwiegend durch Milchsäure, in den späteren auch durch Peptone bedingt wird. Der Gesamtsäuregehalt des gemischten Dünndarminhaltes war zu allen Verdauungstunden mit Ausnahme eines Tieres nahezu konstant: 0,13—0,14%, Na₂CO₃. — Die Lag. des Eiweißes im Dünndarm betrug nach 5 Stdn. 94,4%, später 100%. — Die Verteilung der einzelnen Abbauprodukte des Eiweißes im Magen bei Hafernahrung war die folgende: Syntonin beträgt zu Beginn der Verdauung 1/3 des überhaupt gel. N; nach 5 Stdn. sind ca. 25%, nach 7 Stdn. 16—20% des gel. N als Syntonin vorhanden. Die Menge der einzelnen Albumosen steigt von Beginn der Verdauung mit zunehmender Verdauungszeit bis zu einem Maximum an und fällt dann mit zunehmender Verdauungszeit mehr oder weniger rasch ab. Die B. der Peptone in größeren Mengen erfolgt erst nach der 3. Verdauungstunde, ein Ansteigen derselben in absoluter und relativer Menge erfolgt mindestens bis zur 7. Verdauungstunde. Unter den Abbauprodukten im Dünndarm können sich in den ersten Verdauungstunden geringe Mengen Syntonin finden. Die Menge der Albumosen im Dünndarm, die von Anfang an nicht sehr groß ist, nimmt mit zunehmender Verdauungszeit rasch ab. Einige Fraktionen sind nach 5 Stdn. überhaupt nicht mehr vorhanden. Die Menge der Peptone und übrigen Restkörper nimmt in gleichem Maße zu (nach 5-stündiger Verdauungszeit mehr als 80% N). Zur Resorption dürften im Magen u. Dünndarm nur oder fast ausschließlich die niedrigsten Abbauprodukte, d. h. die Peptone im Magen, Peptone

und kristallinische Prodd. im Dünndarm, gelangen. (Biochem. Ztschr. 2. 118—43. 1/11. [20/9.] 1906. Dresden. Physiolog.-chem. Abteil. der tierärztl. Hochschule.)
ROMA.

Hermann Jastrowitz, *Die Hemmung der peptischen Verdauung infolge der Bindung freier Salzsäure durch amphotere Aminokörper*. In Ergänzung der Unterss. von M. SIEGFRIED (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 258; C. 1903. II. 210) und der von W. NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 216; C. 1905. II. 686) prüfte Vf., ob amphotere Aminokörper die peptische Verdauung durch HCl-Bindung beeinflussen. Zur Messung der verdauenden Kraft diente eine Modifikation des ursprünglichen METTESchen Verf., das, wie die Unterss. des Vfs zeigen, nicht gut brauchbare Resultate gab. Um zu verhindern, daß die mit Eiweiß gefüllten Röhrchen stets mit denselben Flüssigkeitsteilchen von vermindertem Gehalt an freier HCl am Boden des Reagensglases, wo sich die spezifisch schweren, salzsäurebindenden Verdauungsprodd. ansammeln, in Berührung kommen, wurde durch eine Rührvorrichtung (cf. Original) ein häufiges Auf- u. Niedergehen des Eiweißröhrchens in die Verdauungsflüssigkeit erzielt, wodurch eine gleichmäßige Konzentration der letzteren wie auch ein mechanisches Fortspülen der Verdauungsprodd. aus den Eiweißröhrchen bewirkt wurde. Während nach der Originalmethode 60% der Werte unbrauchbar waren, sind nach dem modifizierten Verf. 18—25%, unbrauchbar. Um einen relativen Maßstab für die verdauende Kraft einer Fl. im Vergleich zu einer bestimmten HCl von bekanntem Pepsingehalte schnell und leidlich sicher zu gewinnen, ist die Methode jedenfalls gut anwendbar. — Als eigentliche Verdauungslsg. diente bei den Verss. eine 1%ige Lsg. von GRÜBLERS „Pepsinum puriss.“ in $\frac{1}{100}$ -n. HCl (näheres cf. Original). Die Unterss. ergeben, daß bei äquivalenten Mengen von HCl und Aminomono-carbonsäuren (Glykokoll, Alanin) die verdauende Kraft bis über die Hälfte herabsinkt. Verss. mit doppeltem Äquivalent dieser Körper zeigen ein weiteres Sinken des Verdauungsvermögens bis auf 30%. Bei Asparaginsäure sank die verdauende Kraft auf 89%, bei der Glutaminsäure auf 70%. Wittepepton verhält sich ähnlich wie Glykokoll u. Alanin, nur ist der hemmende Einfluß kein so beträchtlicher. Bei reinem Fibrinpepsinpepton war die verdauende Kraft bis auf 40% herabgesetzt. Die hemmende Wrkg. auf die Verdauung beruht, wie die Verss. mit einem Überschuß eines Äquivalentes HCl zeigen, nicht auf einer Wrkg. der Aminosäuren als solchen, sondern auf der Bindung von HCl. (Biochem. Ztschr. 2. 157—72. 1/11. [9/10.] 1906. Leipzig. Chem. Abt. des physiolog. Inst. der Univ.)

ROMA.

H. Leo, *Über die Anteilnahme des elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere*. Unter Bezugnahme auf die gleichnamige Mitteilung von C. OPPENHEIMER (Biochem. Ztschr. 1. 177; C. 1906. II. 809) teilt Vf. mit, daß er bereits im Jahre 1881 (PFLÜGERS Arch. 26. 5/6) auf die Fehlerquellen der Verss. von SEEGEN und NOWAK hingewiesen hat u. in eigenen Verss. zu Ergebnissen kam, mit denen die von OPPENHEIMER übereinstimmen. (Biochem. Ztschr. 2. 173—75. 1/11. [9/10.] 1906. Bonn.)

ROMA.

Carl Oppenheimer, *Über die Anteilnahme des elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. Bemerkung zu der vorausgehenden Notiz von Herrn Professor Leo* (siehe vorstehendes Referat). In der ausführlichen Mitteilung des Vfs. ist die Arbeit von LEO ausführlich gewürdigt. (Biochem. Ztschr. 2. 176. 1/11. 1906.)

ROMA.

Jacques Loeb, *Über die Ursachen der Giftigkeit einer reinen Chlornatriumlösung und ihrer Entgiftung durch Kalium und Calcium*. Reine isotonische NaCl-Lsg. (oder Lsgg. anderer Neutralsalze) ist mindestens viermal so giftig für das befruchtete

wie für das unbefruchtete Seeigeli. Für die Entw. befruchteter Eier des Seeigels ist eine Anfangskonzentration der HO-Ionen $\geq 10^{-6}$ n. erforderlich; die optimale Anfangskonzentration ist etwa $4 \cdot 10^{-6}$. Normalerweise entwickeln sich die Eier im Seewasser von einer HO-Ionenkonzentration von 10^{-6} — 10^{-5} n. — Die alkal. Rk. scheint in diesem Falle gewisse entwicklungschemische Rkk., vermutlich in erster Linie Oxydationen, zu beschleunigen. — Die Giftigkeit einer reinen NaCl-Lsg. (oder irgend einer Neutralsalzlsg.) von einer schwach sauren Rk. nimmt mit der Konzentration der HO-Ionen zu. Erreicht in einer reinen NaCl-Lsg. die Anfangskonzentration der HO-Ionen die für die Entw. nötige oder günstige Höhe, so gehen die Eier rasch an zwei verschiedenen Formen von Cytolyse: Umwandlung der Eier in „Schatten“ u. die „schwarze“ Cytolyse zugrunde. Zusatz von Ca zur NaCl-Lsg. hemmt die erste, der von K die zweite Form der Cytolyse. Ist $C_{HO} \geq 10^{-6}$ n., so hemmt Sauerstoffmangel oder Cyankaliumvergiftung die schwarze Cytolyse, welche dieselbe alkal. Salzlsg. sonst herbeiführen würde. Die Giftigkeit einer reinen NaCl-Lsg. wird darauf zurückgeführt, daß nach dem Massenwirkungsgesetz Na-Ionen in gewissen Verbb. die Stelle einnehmen, die von Ca- und K-Ionen ausgefüllt werden sollten. (Biochem. Ztschr. 2. 81—110. 1/11. [29/8.] 1906. California. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ.)

ROMA.

S. Loewenstein, *Über Amylenhydratvergiftung*. Schilderung eines Falles von Amylenhydratvergiftung bei einer 43-jährigen Frau nach Einnahme von 30 g reinem Amylenhydrat in zwei Gaben im Abstand von $\frac{1}{2}$ Stde., 2—3 Stdn. nachher Magenausspülung. Nach 20 Stdn. andauernder vollkommener Bewußtlosigkeit trat nach relativ leichtem Krankheitsverlauf (Puls, Atmung regelmäßig, Pupillenrk. vorhanden, Krampferscheinungen, vasomotorische Erscheinungen nicht vorhanden. Fehlen der Cornealreflexe. Als Nebenwrkg. starke, langandauernde Sekretion von Schleim im Rachen u. in den Bronchien, seröser Erguß in der Pleurahöhle u. Bildung seröser Blasen an den Füßen) in wenigen Tagen Heilung ein. (Biochem. Ztschr. 2. 111 bis 117. 1/11. [5/9.] 1906. Buch. Berliner städt. Irrenanstalt.)

ROMA.

Rudolf Fleckseder, *Über Hydrops und Glucosurie bei Uranvergiftung*. Die primäre Ursache der Flüssigkeitsansammlungen, die bei Vergiftungen mit Uransalzen in den Geweben und besonders in den serosabekleideten Höhlen auftreten, ist die durch das Uran selbst bedingte, spezifische Gefäßläsion bei bestehender Wasserretention. Die Vermehrung des Blutzuckers bei Uranvergiftung kommt in derselben Höhe auch dann zustande, wenn die Nieren von dem Vergiftungsprozeß vollständig ausgeschlossen sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 54—67. 22/11. 1906. Wien. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

ROMA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Azzarello, *Über die Gegenwart von Borsäure in echten Weinen Siziliens*. Sizilianische Weine sind auf ihren Borsäuregehalt bisher nicht untersucht worden. Vf. verfuhr in der Weise, daß 500 ccm des betreffenden Weines — untersucht wurden 84 Proben aus den verschiedensten Gegenden Siziliens — mit etwas überschüssigem KOH bei 40—50 mm Druck destilliert und nach Verjagen des A. der Rückstand in der Platinschale auf dem Wasserbade verdampft wurde. Der verkohlte Trockenrückstand wurde mit verd. H_2SO_4 angefeuchtet, 3—4-mal mit sd. W. aufgenommen, die saure Fl. neutralisiert, in der Platinschale zur Trockne verdampft und dann nach CASTELLANA (Gaz. chim. ital. 36. I. 106; C. 1906. I. 1187) auf Borsäure geprüft. Die letztere Rk. wird noch empfindlicher, wenn man das Ge-

misch von Äthylsulfat u. der zu prüfenden Substanz in einen Kolben bringt, durch den Leuchtgas streicht, das beim Austritt durch einen Bunsenbrenner geführt wird. Bei Ggw. von Borsäure zeigt die Flamme die charakteristische Grünfärbung noch bei $\frac{1}{10}$ mg Borsäure. Außerdem wurde die Flamme noch stets im Spektroskop geprüft. Die untersuchten Weine enthielten sämtlich Borsäure. Am reichsten waren diejenigen aus Trauben, die von Tonböden stammten. Diese Beobachtungen bestätigten auch quantitative Analysen von 6 Weinen, indem 4 derselben aus Trauben von Sandböden 0,0191—0,0289‰, 2 dagegen aus Trauben von Tonböden 0,0391, bzw. 0,041‰ Borsäure enthielten. Die quantitative Best. der Borsäure geschah nach der Methode von A. GAUTIER („Analyse des vins“, Paris 1891, S. 124) mit je 1500 ccm Wein als KBF₄. (Gaz. chim. ital. 36. II. 575—87. 9/11. [März] 1906. Palermo. Allgem. Chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Maxime Cari-Mantrand, *Praktisches Verfahren zur Extraktion des roten Weinfarbstoffs. Verwendung des Önocyanins zur Wiederherstellung der Farbe der chaptalisierten Weine.* Zur Gewinnung eines l. Önocyanins fällt Vf. zur Dest. bestimmte, stark gefärbte Rotweine mit einem geringen Überschuß von Bleiessig von 25 bis 28° Bé. aus, wäscht den Nd. in geeigneter Weise mit W., bis das Filtrat durch H₂SO₄ kaum noch getrübt wird, zers. den Bleind. mit der berechneten Menge verd. H₂SO₄ (1 Tl. Säure + 2 Tle. W.), erhitzt die M. zum Sieden, filtriert das PbSO₄ in der Siedehitze ab und wäscht es dreimal mit sd. W. nach. In 10—20 ccm des Filtrats bestimmt man durch Eindampfen in einer tarierten Platinschale und dreistündiges Trocknen auf dem Wasserbade quantitativ den Farbstoffgehalt des Weines. Den Rest des Filtrates läßt man erkalten, filtriert den ausgefallenen unl. Teil des Farbstoffes ab, löst ihn, ohne ausszuwaschen, in 20 ccm k. 85%ig. A., versetzt die Lsg. mit 5 g Glycerin und dampft sie zur Extraktkonsistenz ein. Die vom abgeschiedenen Farbstoff abfiltrierte Fl. engt man ebenfalls unter Zusatz von 10 g Glycerin pro l Wein zur Extraktstärke ein u. vereinigt sodann die beiden Extrakte. Dieses l. Önocyanin besitzt eine prächtige, granatrote Farbe, ist haltbar und ohne vorherigen Zusatz von A. in Zucker- u. Fruchtsirup, Traubenmost, Süd- u. Likörweinen in jedem Verhältnis löslich. Es kann zur Wiederherstellung der Farbe der chaptalisierten Weine dienen, in der Zuckerbäckerei und zum Färben von Weissig, Most und Likörweinen Verwendung finden. — In 1905er Rotweinen wurde ein Önocyaningehalt von 9,26—18,76‰ gefunden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1017—22. 5/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Julius Baer und Léon Blum, *Über den Abbau von Fettsäuren beim Diabetes melitus.* 2. Mitteilung. Die Verss. der Vff. (vgl. auch Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 89; C. 1906. II. 698) ergeben, daß verzweigte Fettsäuren, die eine gerade Reihe von 4 C-Atomen enthalten (β -Methylbuttersäure, α -Methylbuttersäure, β -Äthylbuttersäure, α -Äthylbuttersäure) im diabetischen Organismus in Oxybuttersäure übergehen können. Dagegen gehen die Fettsäuren mit 3 oder 5 C-Atomen in gerader Linie (Isobuttersäure, n-Valeriansäure, α -Methylvaleriansäure) nicht in Oxybuttersäure über. Bevorzugt scheinen bei dem Übergang in Oxybuttersäure die β -substituierten Fettsäuren zu sein. — Äthylmalonsäure und Methylbernsteinsäure bewirken keine, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin hingegen eine starke Vermehrung der Oxybuttersäureausscheidung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 92—100. 22/11. 1906. Straßburg. Mediz. Klinik.)

RONA.

P. Morawitz u. R. Bierich, *Über die Pathogenese der cholämischen Blutungen.*

Bei der großen Mehrzahl von Iktischen ist die Gerinnungszeit des Blutes normal; bei Cholämischen, bei denen Neigung zu Blutungen besteht, ist die Gerinnbarkeit des Blutes stark herabgesetzt. Die Gerinnungshemmung bei der Cholämie ist auf die langsame Entstehung des Fibrinferments zurückzuführen. Es scheint, daß es sich dabei speziell um einen Mangel an Thrombokinasen handelt. — Ist die Ursache der Gerinnungshemmung auch nicht direkt in den Cholen zu suchen, so ist es doch möglich, daß die Intensität oder die Dauer des Ikterus durch Schädigung des Blutes oder der Gefäße für die Entstehung der cholämischen Blutungen von Bedeutung ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 115—29. 22/11. 1906. Straßburg. Mediz. Klinik.)

ROMA.

F. Rosenberger, *Zur Ausscheidung der endogenen Harnsäure bei Pankreas-erkrankung.* Bei einem Fall von „Pankreaserkrankung“ mit Kohlehydratausscheidung im Urin und Maltosurie konnte eine bedeutende und rasche Vermehrung der Harnsäureausscheidung bei Aufnahme nucleinhaltiger Stoffe, hingegen äußerst geringe endogene Harnsäuremengen bei purinfreier Kost konstatiert werden. (Z. f. Biolog. 48. 529—40. Würzburg. Mediz. Klinik der Univ.)

ROMA.

Walter Schmidt, *Über den Quecksilberchloridgehalt und die antiseptische Wirkung der in der Kaiserl. Marine gebräuchlichen Sublimatverbandstoffe verschiedenen Alters.* Vf. hat eine größere Anzahl antiseptischer Verbandstoffe, besonders solche, die unter möglichst ungünstigen Bedingungen aufbewahrt worden waren, auf ihren Sublimatgehalt und sodann auf ihre antiseptische Wirksamkeit hin untersucht. Die Resultate waren folgende: Die Watten hatten ihren Sublimatgehalt bei weitem besser bewahrt, als die Mullen. Die bei dem Rückgang des Sublimatgehaltes entstehenden Umwandlungsprodd. sind in W. nicht l. und besitzen keine antiseptische Wirkung mehr. Sowohl Watten wie Mullen wirken unter den Verhältnissen, wie sie bei einem Verbands in Betracht kommen, bei einem Sublimatgehalt von nur 0,4—1‰ — je nachdem ob sie wenig oder sehr viel Fl. aufgenommen haben — Staphylokokken gegenüber noch vollständig antiseptisch. Es enthalten also auch nach unvorteilhafter Lagerung Mullen noch nach etwa 6, Watten selbst nach 10 und mehr Jahren genügend Sublimat, um auch bei sehr starker Durchfeuchtung völlig ihrem Zweck, Eitererreger von der Wunde fernzuhalten, zu entsprechen. (Pharm. Zentr.-H. 47. 965—72. 22/11. 987—94. 29/11. 1906. Wilhelmsbaven.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Alexandre Hébert, *Über die Zusammensetzung des Bodens von Französisch-Guinea.* Vf. hat 63 von A. CHEVALIER an Ort u. Stelle gesammelte Bodenproben untersucht und festgestellt, daß der Boden arm an P_2O_5 , K_2O u. CaO ist, während sein Gehalt an Gesamt-N fast stets 1‰ übersteigt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1033—38. 5/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

Alexandre Hébert, *Über den landwirtschaftlichen Wert des Bodens von San Thomé und der Goldküste für die Kakao-kultur.* Die Unters. der von A. CHEVALIER gesammelten Proben ergab auch hier einen Mangel an CaO und K_2O gegenüber einem großen N-Reichtum. P_2O_5 fand sich in fast allen Proben, bisweilen sogar in beträchtlicher Menge vor. Der Mangel an CaO u. K_2O ist hier jedoch weniger groß, als in Französisch-Guinea und durch Düngung stellenweise bereits beseitigt. Die auf kalk- und kaliarmem Boden gewachsenen Pflanzen zeigten trotzdem einen n. Kalk- und Kaligehalt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1039—41. 5/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

F. K. Cameron u. H. E. Patten, *Die Entfernung von „Schwarsalkali“ durch Auslaugen*. Die Nutzbarmachung von Böden, die „Schwarsalkali“ oder l. Carbonate enthalten, bietet außergewöhnliche Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten werden hauptsächlich dadurch veranlaßt, daß Böden im allgemeinen ein ausgesprochenes höheres Absorptionsvermögen für in alkal. Legg. enthaltene Basen besitzen, als für die in neutralen oder sauren Legg. enthaltenen, und daß die Ggw. von Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalimetalle häufig eine Verschlammung des Bodens hervorruft, die den Durchgang von W. und deshalb die Entfernung gel. Substanzen durch Drainage verhindert.

Aus der Unters. zweier „Schwarsalkali“ enthaltender Böden, die zur Zeit nutzbar gemacht werden sollen, ziehen Vff. die folgenden Schlüsse: 1. Neutrale Salze, wie Chloride, können bei Ggw. von Carbonaten verhältnismäßig leicht u. vollständig dem Boden durch Auslaugen entzogen werden. — 2. Bei fortgesetztem Auslaugen von „Schwarsalkali“ enthaltenden Böden nimmt die Durchgangsgeschwindigkeit des Wassers zu, was wahrscheinlich durch die Verringerung der vorhandenen Alkalimenge und die dadurch bewirkte Veränderung der physikalischen Struktur des Bodens veranlaßt wird. — 3. Bei fortgesetztem Auslaugen wird der Gehalt des Bodens an normalen Carbonaten verhältnismäßig schnell herabgesetzt, was hauptsächlich auf die Umwandlung in Dicarbonat zurückzuführen ist. — 4. Dicarbonat werden anfangs schnell, dann außerordentlich langsam entfernt, so daß der Dicarbonatgehalt unbestimmte Zeit lang praktisch konstant bleibt. — 5. „Schwarsalkali“ enthaltende Böden können durch Auslaugen nutzbar gemacht werden, doch die erforderliche Zeit und Wassermenge sind wahrscheinlich bedeutend größer, als bei „Weißalkali“ enthaltenden Böden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1639—49. 1906. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

Harald R. Christensen, *Über das Vorkommen und die Verbreitung des Azotobakter chroococcum in verschiedenen Böden. Ein Beitrag zur Methodik der mikrobiologischen Bodenforschung*. Die Unters. behandeln die Frage über das V. und die Verbreitung des genannten Bakteriums in dänischen Böden, sowie über sein Verhalten gegenüber dem Kulturstand des Bodens. — Das V. des Azotobakter chroococcum und seine Verbreitung in den verschiedenen Böden stehen in engem Zusammenhange mit der Basisität des Bodens, namentlich dessen Gehalt an CaCO_3 . In der Entw. von Azotobakter, welche eine bestimmte Erdmenge in einer Mannit und KH_2PO_4 enthaltenden Nährfl. erzeugt, kann man einen biologischen Ausdruck für den Gehalt des Bodens an CaCO_3 (bzw. MgCO_3) erhalten. Will man sich lediglich eine biologische Rk. auf den Gehalt des Bodens an CaCO_3 verschaffen, so erhält man eine solche schärfer und sicherer, sowie auch unabhängig von der Ggw. von Azotobakter in dem Boden, wenn man der erwähnten Fl. außer der Impferde noch eine kleine Menge einer Azotobakterrohkultur zuführt. In ähnlicher Weise kann man einen Ausdruck für den Gehalt des Bodens an dem Azotobakter zugänglicher P_2O_5 erhalten durch Verwendung einer Nährfl., die außer Mannit nur KCl und CaCO_3 enthält.

Außer dem CaCO_3 kann die Azotobaktervegetation auch CaO in CaHPO_4 , sowie in Verb. mit organischen Säuren, z. B. Calciumlactat und -citrat ausnutzen, wogegen dies nicht für den im $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCl_2 u. CaSO_4 vorhandenen CaO zutrifft. Als P_2O_5 -Nahrung werden die Kalium- u. Natriumphosphate, sowie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und Thomasmehl sehr leicht vom Azotobakter ausgenutzt, während ihm das Ferri-, Aluminiumphosphat, der rein dreibasische Kalk u. die Knochenasche ziemlich schwer zugänglich sind, und die Rohphosphate und Knochenmehl sich gar nicht ausnutzen lassen. Dieses verschiedene Verhalten der Azotobaktervegetation gegenüber den verschiedenen Ca-Salzen u. Phosphaten scheint die Hoffnung zu rechtfertigen, daß

es möglich sein wird, durch eine biologische Nährstoffbest. einen allgemeinen Ausdruck für den Gehalt des Bodens an Pflanzennahrung in einer den Pflanzen zugänglichen Form zu gewinnen.

Ggw. einer gewissen Menge P_2O_5 (u. CaO) im Boden ist eine Bedingung, ohne welche letzterer keine Mannitvergärung hervorrufen kann. Bei einer Unters., die nur bezweckt, das V. des Azotobakt. in einem bestimmten Boden festzustellen, muß die Erdprobe in solcher Weise entnommen und behandelt werden, daß jede Fremdinfection ausgeschlossen ist, und möglichst schnell in eine Nährfl. eingimpft werden, die außer Mannit (oder sonstiger C-Nahrung) sowohl CaO , als auch P_2O_5 enthält. Will man dagegen lediglich die biologischen Rkk. auf CaO und P_2O_5 hervorrufen, dann ist eine zufällige Infection von keinerlei Bedeutung, und man wird zu einer solchen Unters. getrocknete u. gesiebtete Böden verwenden können. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 109—19. 22/9. 161—65. 27/10. 378 bis 383. 15/11. 1906. Kopenhagen. Agrik.-bakter. Lab. d. Kgl. Veterinär- u. landwirtschaftl. Hochschule.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

v. Cochenhausen, *Die Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen*. Vf. kritisiert u. a. die von WEHRENPFFENNIG (Wiesbaden, KREIDELS Verlag, 1905) dargelegten Prinzipien der Unters. u. Weichmachung des Wassers u. betrachtet näher die chemischen Umsetzungen, die bei dem Zusatz von Kalk u. Soda zum W. vor sich gehen. Die Berechnung der zur Reinigung erforderlichen Kalk- und Sodamengen, sowie von Ätznatron bietet auf Grund der vom Vf. aufgestellten Gleichungen keine Schwierigkeiten. Die Kenntnis aller im W. gel. Stoffe ist für die Berechnung nicht nötig, es genügt bereits die Kenntnis weniger Stoffe, welche man sich schnell und mit genügender Genauigkeit verschaffen kann. KALMANN benutzt hierzu die Menge der gebundenen CO_2 , den Gesamtgehalt an CaO und die Gesamthärte, WEHRENPFFENNIG wendet die KALMANNsche Berechnungsart an, drückt jedoch die Mengen der auszufällenden Verbb. und der Fällungsmittel in äquivalenten Härtegraden aus. Eine zweite, von PFEIFER herrührende Berechnungsart benutzt die Menge der gebundenen CO_2 , den Gesamtgehalt an MgO und die bleibende Härte. Um sich ein Urteil über alle diese Berechnungsarten bilden zu können, muß zunächst die Genauigkeit der Methoden betrachtet werden, welche für die Best. der erwähnten Bestandteile vorgeschlagen und üblich sind. Vf. gibt diese Kritik und führt einige Ergänzungen zu den Resultaten der erwähnten Arbeiten an.

Im folgenden werden daher die Verff. zur Best. der gebundenen CO_2 , des CaO , der MgO , der Härte unter Angabe eigener Vers. einzeln und eingehend besprochen. Bei der Best. des CaO ist man auf die Gewichtsanalyse angewiesen, welche für den vorliegenden Zweck zu viel Zeit beansprucht. Für die *Magnesia*-best. ergibt sich, daß das PFEIFERsche Verf. (Z. f. angew. Ch. 15. 199; C. 1902. I. 895), bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, ganz unbrauchbare Resultate liefert; bei einem Überschuß von Kalkwasser wird viel CaO durch das $Mg(OH)_2$ mechanisch abgeschieden, infolge dessen findet man zu viel MgO . Bei einem geringen Überschuß an Kalkwasser sind die Resultate befriedigend. Da $Mg(OH)_2$ nicht ganz unl. ist, so hätte beim Zurückerhitzen des im Überschuß verwendeten Kalkwassers mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure diese Löslichkeit berücksichtigt werden müssen. Einige Vers. beweisen jedoch, daß auch bei einem kleinen Überschuß an Kalkwasser durch das $Mg(OH)_2$ immer etwas CaO mechanisch abgeschieden wird, und daß der dadurch entstehende Fehler durch das gel. bleibende $Mg(OH)_2$ bei richtig gewähltem Kalküberschuß ausgeglichen werden kann. Hiernach ist die Best. der MgO nach PFEIFER

in verd. MgCl_2 -Lsgg., welche bei der Wasserunters. allein in Betracht kommen, befriedigend genau, wenn man keinen großen Überschuß an Kalkwasser anwendet und die Löslichkeit des Mg(OH)_2 nicht berücksichtigt, welche durch die mechanische Abscheidung des CaO ausgeglichen wird. — Das alte *Verf. der Härtebest. nach CLARK*, unter Benützung der vom Vf. empfohlenen Einstellung der Seifenlag. (J. f. pr. Chem. 55. 416), liefert mit Benützung der Tabelle von FAISST u. KNAUSS Resultate, die für die Beaufsichtigung einer Wasserreinigungsanlage vollkommen genügen; die Ausführung der Härtebest. kann auch von einem Arbeiter erlernt werden. Die Resultate werden bei Wässern, die Carbonate enthalten, genauer, wenn man zuerst die Menge der gebundenen CO_2 mittels $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bestimmt, die CO_2 durch Kochen austreibt, u. die erhaltene Lsg. zur Härtebest. verwendet. Zur Ermittlung der zur Reinigung erforderlichen Reagenzienmengen ist das *Verf. der Härtebest. nach WARTHA* geeignet.

Das abgekürzte Untersuchungsverf. und die Berechnungsart der zur Reinigung erforderlichen Reagenzien nach PFEIFER verdient unstreitig den Vorzug, da die Best. der gebundenen CO_2 durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure, die der MgO nach dem *Verf. von PFEIFER* u. die der Härte nach WARTHA in der hier beschriebenen Weise sehr genaue Resultate liefert. Man kann auch die Berechnungsart von KALMANN anwenden, wenn man die Menge des vorhandenen CaO berechnet, indem man die nach PFEIFER gefundene MgO in die äquivalente Menge CaO umrechnet und von der Härte abzieht.

Schließlich bespricht Vf. die Mengen von Reagenzien, die zur Reinigung eines W. von bestimmter Zus. erforderlich sind. (Z. f. angew. Ch. 19. 1987—93. 30/11. 2023—29. 7/12. 1906. Chemnitz. Lab. d. Techn. Staatslehranstalt.) PROSKAUER.

Haastруп, Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen. Der Inhalt der vorliegenden Mitteilung deckt sich mit demjenigen einer früheren Abhandlung von G. LUNGE (Z. f. angew. Ch. 19. 283; C. 1906. I. 962). (Apoth.-Ztg. 21. 964. 10/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

B. Wagner, A. Rinck u. F. Schultze, Vereinfachtes Verfahren zur Einstellung von Normallösungen und praktische Winke zum Arbeiten mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer. Unter der Voraussetzung, daß die verwendeten Materialien chemisch rein sind, kann man n. Lsgg. von Säuren u. Basen ohne Urtiler einstellen, indem man beispielsweise die Lsg. einer Säure genau neutralisiert und nach dem Eindampfen das entstandene Salz wägt. Ist für ein Salz bereits eine Tabelle für den Zusammenhang zwischen Refraktion und Konzentration einer Lsg. (Arch. der Pharm. 241. 241; C. 1903. II. 461) aufgestellt, so kann die quantitative Best. des Rk.-Prod. mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer ausgeführt werden. Bei der Unters. der HNO_3 (Chem.-Ztg. 30. 38; C. 1906. I. 599) ergab sich, daß die in der Pharmakopöe angegebenen Werte für D. und Konzentration nicht richtig sind und durch Zahlen der LUNGEschen Tabelle zu ersetzen sind. Gleichzeitig wird auf die ungenügenden Vorschriften für die Rückstandsprüfung u. auf die fehlende Prüfung auf niedrigere Stickoxyde hingewiesen. — Bei der Benützung des Eintauchrefraktometers ist besonders auf Reinheit der Chemikalien u. Einstellung auf $17,5^\circ$ zu achten; für genaue Unters. wird ferner die Isolierung des LÖWESchen Temperierbades (Chem.-Ztg. 30. 685; C. 1906. II. 1354) durch Filz zu empfehlen sein. Zur Best. der Temperatur des Bades wird ein Thermometer mit der Skala $14,5$ — $20,5^\circ$ in einer Höhe von 21—29 cm konstruiert, welches eine zuverlässige und bequeme Ablesung gestattet. — Schließlich wird eine neue Tabelle für Refraktion und Konzentration der HNO_3 mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 30. 1181—83. 28/11. 1906. Sondershausen. Öffentl. Nahrungsm.-Unters.-Amt.) FRANZ.

Bindo de Vecchi, *In Methylalkohol gelöstes Photocrylin als Einbettungsmittel. Histologisch-technische Notiz.* Vf. empfiehlt 1 und 5%ige methylalkoh. Lsgg. von Photocrylin zur Einbettung in der mkr. Technik. (Z. f. wiss. Mikrosk. 23. 312 bis 315. 15/11. [3/7.] Bologna. Path.-anat. Inst. d. Univ.) ROMA.

Philipp Eyer, *Über eine praktische Methode zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes in Eisenbleichen.* Hat man den Eisengehalt der Säure mit Permanganat bestimmt und auf Eisenchlorid umgerechnet, dann ist die Differenz zwischen dem gesamten Cl und dem Cl der Fe-Verb. die als HCl vorliegende Menge Cl. Zur Best. des gesamten Cl wird die MOHRsche Methode mit Kaliumchromat als Indicator ein wenig modifiziert. Man läßt zur sauren Lsg. Silbernitrat hinzufießen und prüft nach gutem Umrühren zeitweilig auf Ag in der Lsg., indem man von einem Glasstab einen Tropfen einer Kaliumchromatlsg. hineinfallen läßt: Auftretende Rotfärbung an der Einfallsstelle ist das Zeichen für das Ende der Rk. (Chem.-Ztg. 30. 1205. 5/12. 1906. Hannover.) FRANZ.

F. Hart, *Ein kleiner Beitrag zur Chemie der Steinkohlen.* Vorvers. zeigen, daß fein gepulverte Kohlen verschiedenes großes Absorptionsvermögen für Jod haben. Die Ausführung des Vers. verläuft wie folgt: man übergießt 2 g Kohlepulver, bei 70° getrocknet, mit 10 ccm Chlf. und 30 ccm HÜBLscher Jodlsg. und titriert nach 2 1/2 Stdn. das überschüssige Jod mit Thiosulfat. Ferner vermag ein Gemisch von 10 ccm Chlf. und 30 ccm absol. A. aus je 2 g verschiedener Kohlepulver verschiedene Mengen von Substanzen herauszulösen, welche selbst wieder differenzierte Jodabsorptionsvermögen besitzen. Schließlich beobachtet man beim Vermischen von Kohlepulver mit konz. H₂SO₄ eine Temperaturerhöhung, welche nach 1 Min. ihr Maximum erreicht und für die einzelnen Kohlenarten verschieden ist. Diese Vers. können vielleicht zu neuen Untersuchungsmethoden ausgebaut werden. (Chem.-Ztg. 30. 1204—5. 5/12. 1906.) FRANZ.

E. E. Somermeier, *Feuchtigkeit in Kohlen.* Der Feuchtigkeitsgehalt einer Kohlenprobe läßt sich leicht ermitteln, dagegen ist es schwierig, das Resultat in genaue Beziehung zu der ursprünglichen Probe zu bringen. Verschiedenheiten nach dieser Richtung hin beeinflussen aber alle mit der Probe vorgenommenen analytischen Best., und die Möglichkeit unkontrollierbarer Feuchtigkeitsverluste während der Probenahme, der Versendung und der Vorbereitung der Probe für die chemische Analyse wird häufig nicht genügend beachtet. Nach der offiziellen Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 1119) soll 1 g Kohle in einem offenen Porzellan- oder Platintiegel 1 Stde. lang auf 104—107° erhitzt werden, am besten in einem doppelwandigen, mit reinem Toluol gefüllten Bade. Nach dem Erkalten im Exsiccator soll im bedeckten Tiegel gewogen werden. Für genaue Unters. besteht die Vorschrift, daß die Feuchtigkeitsbest. sowohl mit grob zerriebenem, als auch mit fein gepulvertem Material ausgeführt wird, und daß alle Best., die mit fein gepulvertem Material ausgeführt werden, entsprechend korrigiert werden. Vf. bespricht eingehend die Vorsichtsmaßregeln, die bei den Feuchtigkeitsbest. zu treffen sind. Folgendes ist besonders zu beachten: 1. Feuchtigkeitsschwankungen in der Zeit zwischen Probenahme und Überführung der Probe in das Laboratorium sind auf das sorgfältigste auszuschließen. — 2. Die feine Probe für die chem. Analyse soll möglichst lufttrocken sein, damit die Gefahr größerer Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes während des Aufenthaltes der Probe im Laboratorium verringert wird. — 3. Die Luft des Ofens, in dem die Probe erhitzt wird, muß einem möglichst gleichmäßigen Trockenheitsgrad besitzen. Nach der Entfernung aus dem

Ofen muß die Probe im Exsiccator über Schwefelsäure (nicht über CaCl_2) erkalten gelassen werden.

Vf. weist dann noch auf die Notwendigkeit hin, daß die Ergebnisse der analytischen Unterss. nicht nur auf „trockene“ Kohle bezogen werden, sondern auch auf „probegemäße“ Kohle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1630—38. Nov. 1906. St. Louis, Mo., U. S. Coal Testing Plant, Chem. Lab.)
ALEXANDER.

Carl Friedheim, *Zur quantitativen Trennung des Berylliums und Aluminiums.* Die von GLASSMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3366; C. 1906. II. 1584) als neu beschriebene Methode ist schon von JOY (Am. J. Science, SILLIMAN [2] 36. 83; J. f. pr. Chem. [1] 92. 235; C. 1884. 1119), wenn auch ohne befriedigendes Ergebnis angewandt worden. Später fand A. ZIMMERMANN (Inaug.-Diss., Berlin 1887; Z. f. anal. Ch. 27. 62), daß recht gute Erfolge erzielbar seien, wenn Al u. Be in ungefähr gleichen Mengen vorhanden seien, was auch bei GLASSMANN'S Verss. der Fall ist. Der aus Al-Salzen durch Thiosulfat erhaltene Nd. besteht nicht aus Tonerde und Schwefel, wie auch CHANCELL und GIBBS (Z. f. anal. Ch. 3. 391) annehmen, sondern vermutlich aus einem Gemenge von beiden mit basischem Al-Sulfat und -Sulfit, da A. ZIMMERMANN in ihm $14\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SO_2 und 3SO_3 fand. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3868—69. 24/11. [6/11.] 1906. Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) HAHN.

C. E. Carlson, *Über das verschiedene Verhalten organischer und anorganischer Arsenverbindungen Reagenzien gegenüber, sowie über ihren Nachweis und ihre Bestimmung im Harn nach Einführung in den Organismus.* Eine große Gruppe organischer Arsenverb. besitzt eine ganz außergewöhnliche Resistenz gegen die kräftigsten Oxydations- u. Reduktionsmittel, u. die Einw. dieser erzeugt keine mit den üblichen Reaktionsmitteln nachweisbaren Arsenionen. Vf. untersuchte einige als Arzneimittel angewandte As-Verb. in dieser Richtung. Eine 2%ige wss. Lsg. von *Natriumkakodylat*, $(\text{CH}_3)_3\text{AsOONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, ist von indifferentem Geschmack und geruchlos, leitet den elektrischen Strom schwach; es tritt an der Kathode jedoch kein Arsenwasserstoff auf. Wird von der BETTENDORFF'schen Zinnchlorürlsg. — auch nach Eindampfen mit $\text{HCl} + \text{KClO}_4$ — nicht verändert; die SCHNEIDER'sche Probe, wie die Best. nach C. TH. MÖRNER sind auch nicht anwendbar. — Eine wss. Lsg. von *Natriummethylarseniat* (*Arrhenal* des Handels), $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}(\text{ONa})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, ist geruchlos, von schwach salzigem Geschmack, zeigt, wie die vorige Verb., alkal. Rk., leitet den elektrischen Strom. Hält das As weniger fest, als die Kakodylverb. Mit H_2S entsteht gelbes As_2S_3 , bei der Dest. mit konz. HCl geht As als Trichlorid über, mit BETTENDORFF's Reagens entsteht rotviolette Färbung bis rotbrauner Nd. — *m-Arsensäurecanilid*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NAsO}_4$ (*Atoxyl*), gibt die üblichen As-Rkk. — Anschließend konnte Vf. feststellen, daß die Kakodylverb., obgleich in ziemlich großen täglichen Dosen eingenommen, den Organismus passieren, ohne in eine der Ionen AsO_3^{---} oder AsO_4^{---} zu zerfallen. Sehr geeignet für den Nachweis des Arsens in organischen Sekreten, z. B. im Harn, ist nach den Unterss. des Vfs. der mittels Elektrolyse. Es wird dazu ein U-Rohr mit eingeschmolzenen Platinelektroden angewendet; das in der Fl. etwa vorhandene Arsen entweicht als Arsenwasserstoff mit dem an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoff u. läßt sich durch ein über die Mündung des Kathodenschenkels gebogenes, mit AgNO_3 -Lsg. (1 + 1) angefeuchtetes Filtrierpapier leicht nachweisen. Als Stromquelle wurde eine Batterie mit EMK. von 7—8 Volt gebraucht. Was die Schärfe der Methode anlangt, so konnte nach einstündiger Elektrolyse des Urins $\frac{1}{1000}$ mg As in 30 ccm Urin oder 0,1 mg As in 3000 ccm Urin nachgewiesen werden. Mehrere (3—4) Stunden darf jedoch die Elektrolyse des Urins nicht fortgesetzt werden, da die gebildete H_2S ebenfalls eine Bräunung des Silberpapiers verursacht. Der sichere Nachweis

kann außerdem geführt werden, wenn der auf dem Wasserbad stark eingeeengte Urin mit konz. H_2SO_4 versetzt, in ein Voltameter gefüllt und der Kathodenraum mit einem Ableitungsrohr versehen wird. Verfährt man wie bei der MARSH'schen Probe, so setzt sich nach einem Durchglühen von 1—2 Stdn. auch die geringste Spur von arseniger Säure oder Arsensäure im Röhrchen als Spiegel ab. — Die Angabe von HEFFTER (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 39. 193 und Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 12. 230; C. 1901. I. 1109 und II. 599), daß die Kakodylsäure im Organismus durch Oxydation teilweise in arsenige Säure oder Arsensäure übergeführt wird, und daß diese Stoffe sich hierbei im Harn nachweisen lassen sollen, konnte der Verfasser nicht bestätigen. (Über die Kritik der von HEFFTER angewandten Methodik vergl. das Original.) Die pharmakologische Wirkung der Kakodylsäure ist demnach nicht auf die Bildung von anorganischen Arsenoxyden zurückzuführen. Ihr Schicksal im Organismus ist nach Verfasser etwa das folgende: der größte Teil wird unverändert mit dem Urin ausgeschieden; ein anderer Teil wird von einer großen Zahl von Organen zu flüchtigem Kakodyloxid reduziert, und zwar in erster Linie von Magen, Darm und Leber; als solche werden sie dann vom Organismus ausgeschieden, zum größten Teil durch die Expirationsluft, besonders, wenn die Einnahme per os stattgefunden hat. — Zur quantitativen Best. des Arsens im Harn verfährt man am besten so, daß man nach dem vorsichtigen Schmelzen des zur Trockne eingedampften Urins die Schmelze in 10%iger H_2SO_4 löst. Die Mischung wird erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen, mit Jodkaliumstärkelsg. vermischt, diese nicht oder nur schwach gelb färbt. Dazu werden ca. 10 ccm 25%ige HCl, sowie das dreifache Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers hinzugefügt. Nach Verlauf von 48 Stdn. wird der auf einem Filter gewaschene Nd. in einigen ccm 0,5%iger KOH-Lsg. aufgelöst. Diese Lsg. wird dann nach der MÖRNER'schen Methode behandelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 410—32. 23/11. [7/10.] 1906. Lund.)

RONA.

E. J. Van Itallie, *Der Nachweis von Tran in Seife* gelingt durch Bromieren der Fettsäuren u. Bestimmen des F. des infolge seiner Unlöslichkeit in Eg. leicht abgetrennten Hexabromids. Reines Leinölhexabromid schm. scharf bei 180—181° ohne Färbung. Ist aber ein Hexabromid der Fettsäure aus Tran anwesend, so wird der F. unscharf, und es tritt ein deutlicher Farbenumschlag ein. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1281—87. 8/12. [Okt.] 1906. Pharmazeut. Lab. der Reichs-Univ.)

LEIMBACH.

L. M. Tolman und T. C. Trescott, *Eine Untersuchung der Methoden zur Bestimmung von Estern, Aldehyden und Furfural in Whisky*. Bei der Prüfung der provisorisch von der Association of Official Agricultural Chemists angenommenen Methoden zeigte es sich, daß diese unbefriedigende Resultate geben. Vff. empfehlen deshalb die folgenden:

Best. von Estern. Nach der A. O. A. C.-Methode wird keine richtige Esterzahl erhalten, weil die Best. durch die Ggw. von Caramel oder Zucker sehr stark beeinflusst wird. Die Ester müssen in einem Destillate bestimmt werden, das folgendermaßen darzustellen ist. 200 ccm des zu prüfenden Whiskys oder Branntweins werden mit 25 ccm W. versetzt und 200 ccm in eine Flasche destilliert, die zur Verhinderung von Alkoholverlusten mit einem Quecksilberventil versehen ist. 50—100 ccm des Destillats werden in einer mit Stopfen versehenen Flasche mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, die freie S. mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali genau neutralisiert, 25—50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali zugesetzt und die Flasche verschlossen 18 bis 20 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wird $\frac{1}{2}$ Stde. lang am Rückflußkühler nahezu zum Sd. erhitzt, abgekühlt u. das überschüssige Alkali

mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure zurücktitriert. Die Zahl der für die Verseifung verbrauchten cem $\frac{1}{10}$ -n. Alkali multipliziert mit 0,0088 gibt die Menge der vorhandenen Ester als Äthylacetat. Anstatt durch 18—20-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur kann die Verseifung auch durch einstündiges Kochen unter Rückfluß bewirkt werden. Das letztere ist dann mehr angebracht, wenn nur wenige Bestst. auf einmal auszuführen sind.

Best. der Aldehyde von L. M. Tolman. Reagenzien: 1. Aldehydfreier Alkohol. (Der gewöhnliche 95 volumenprozentige A. wird über NaOH oder KOH destilliert, mit 2—3 g m-Phenylendiaminhydrochlorid pro l versetzt und entweder mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder einige Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Dann wird langsam destilliert. Die ersten 100 und die letzten 200 cem werden verworfen.) — 2. Sulfitfuchsinlg. 0,500 g reines Fuchsin werden in 500 cem W. gelöst, mit einer was. Lsg. von 5 g SO_2 versetzt, zum Liter aufgefüllt u. bis zur Entfärbung stehen gelassen. Ist nur wenige Tage lang haltbar. — 3. Normale Acetaldehydsg. Wird entsprechend den Angaben von VASEY („Analysis of Potable Spirits“ S. 30) folgendermaßen dargestellt. Aldehydammoniak wird durch mehrmaliges Verreiben mit Äther im Mörser gereinigt, durch einen Strom trockner Luft u. schließlich im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. 1,386 g des so gereinigten Aldehydammoniaks werden in 50 cem 95 volumenprozent. A. gelöst, 22,7 cem n. alkoh. H_2bO_4 zugesetzt, auf 100 cem gebracht und zur Kompensation des ausgefällten Ammoniumsulfats noch 0,8 cem A. zugefügt. Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert. Die Lsg. enthält 1 g Acetaldehyd in 100 cem u. behält ihre Stärke. Als Normallsg. wird am besten eine Lsg. verwendet, die 0,0002 g Acetaldehyd pro cem enthält. Eine solche Lsg. ist nicht haltbar u. wird deshalb jedesmal frisch aus 2 cem der konz. Aldehydsg. durch Verd. mit 50 volumenprozentigem A. auf 100 cem dargestellt.

Ausführung der Best. 5—10 cem des wie bei der Best. der Ester hergestellten Destillats werden in einem der Colorimeterrohre mit aldehydfreiem, 50 volumenprozentigem A. auf 50 cem verdünnt und in ein konstant auf 15° erhaltenes Bad gebracht. Dann werden 25 cem 15° warme Sulfitfuchsinlg. zugesetzt, die Lsg. gemischt, 15 Min. lang in dem 15° warmen Bade stehen gelassen und dann im Colorimeter mit normaler Aldehydsg. verglichen. Als Vergleichslsg. werden gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen drei Lsg. hergestellt, die 0,0005, 0,0010 und 0,0015 g Aldehyd enthalten, und zum Vergleich die Lsg. benutzt, die der Probe am nächsten kommt. Ist die Probe tiefer gefärbt, als jede der Vergleichslsg., so muß weniger von der Probe genommen werden, da tiefere Färbungen als die durch 0,0015 g Aldehyd hervorgerufene nicht genau verglichen werden können. Die genaue Einhaltung der Temperatur ist von größter Wichtigkeit, da die Methode nur dann genaue Resultate gibt, wenn die Temperatur konstant auf 15° erhalten wird. Die Vergleiche müssen deshalb auch möglichst schnell ausgeführt werden. Da die vorhandene Menge Aldehyd der entwickelten Färbung nicht proportional ist, so ist zur Berechnung der Resultate eine vom Vf. aufgestellte Tabelle erforderlich, deren Anwendungsweise aus dem Original zu ersehen ist.

Furfural von L. M. Tolman. Reagenzien: Farbloses (frisch dest.) Anilin, HCl (D. 1,125), furfuralfreier (über NaOH frisch dest.) A. Normale Furfuralsg. 1 g frisch dest. Furfural wird in 100 cem 95 volumenprozentigem A. gelöst. Diese konz. Lsg. ist haltbar. Vergleichslsg. werden dargestellt durch Verdünnen von 1 cem der konz. Lsg. mit 50 volumenprozentigem A. auf 100 cem. 1 cem dieser verd. Lsg. enthält 0,0001 g Furfural.

Ausführung der Best. 10—15 cem des wie bei der Best. der Ester dargestellten Destillats werden in einem Colorimeterrohr mit 50 volumenprozentigem, furfuralfreiem A. auf 50 cem verdünnt. Das Rohr wird in einem konstant auf 15°

erhaltenen Bade stehen gelassen, bis es die Temperatur des Bades angenommen hat, dann werden 2 ccm Anilin und 0,5 ccm HCl zugesetzt, gut gemischt u. nach $\frac{1}{4}$ -stünd. Verweilen im Bade mit normaler Furfuralagg. verglichen. Vergleichsagg., die 0,0001, 0,0002 und 0,0003 g Furfural enthalten, werden in der gleichen Weise hergestellt, wie die Probe und zum Vergleich die Lag. benutzt, deren Färbung der Probe am nächsten kommt. Die Farbuefe ist dem Furfuralgehalt direkt proportional, so daß der Gehalt aus den Ablesungen direkt berechnet werden kann. Die Temperatur beeinflußt die Rk. sehr und muß deshalb genau reguliert werden.

Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die in der ursprünglichen Probe enthaltene Menge Furfural vollkommen in das Destillat übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1619—30. Nov. 1906. Dep. of Agr. Bureau of Chem.) ALEXANDER.

Walter Völker, *Über das Verhältnis der Acidimetrie des Harnes nach Moritz zu dem Verfahren von Freund-Lieblein (Bewertung der Harnacidität nach der Menge des im Harn als vorhanden angenommenen primären Phosphates)*. MORITZ (Arch. f. klin. Med. 80. 409) schaltet die störende Wrkg. der Eigenfarbe des Harns bei der Aciditätsbest. durch Vergleich mit einer unter die übrigen Titrationsbedingungen gesetzten, aber nicht mit Alkali versehenen Harnprobe aus. Die Ungenauigkeit der Phosphorsäuretitrierung, sowie die störende Wrkg. der NH_4 -Salze fällt weg, wenn man dem Harn vor der Titration eine größere Menge NaCl zusetzt. Die Behinderung der Titration durch Ca-Salze endlich wird vorausgehendes Ausfällen des CaO durch neutrales Oxalat aufgehoben. FREUND (Ztschr. f. physiol. Ch. 20. 179) bestimmt in einem Gemisch von prim. und sek. Phosphat die Mengen des prim. und sek. Salzes, indem er die Gesamt- P_2O_5 durch Uran titriert, das sek. Phosphat in einer 2. Probe der Fl. durch BaCl_2 ausfällt und im Filtrat die P_2O_5 ebenso titriert; letzterer Wert zeigt das prim. Phosphat an, das durch BaCl_2 ausgefällt blieb. LIEBLEIN hat das Verf. abgeändert. Vf. bestimmte zunächst in 38 Fällen die Harnacidität nach MORITZ und nach LIEBLEIN und fand, daß ausnahmslos die nach LIEBLEIN bestimmte Acidität sehr erheblich hinter der direkt bestimmten zurückbleibt, daß sie meist nur um 50%, der letzteren beträgt, aber bis auf 30%, derselben sinken kann. Nach den Voraussetzungen des LIEBLEINSchen Verf. hätte in allen Harnen ein reichlicher Gehalt an sek. Phosphat angenommen werden müssen; die Phenolphthaleintitration hatte erhebliche Mengen saurer Faktoren nicht nur über die LIEBLEINSche Acidität hinaus erwiesen, sondern auch anscheinend in Ggw. von sek. Phosphat, u. zwar in ganz wechselndem Mengenverhältnis zu diesem. Dadurch erschien die Hauptvoraussetzung des Verf. erschüttert. Vf. bestätigt die FOLINSche Beobachtung (Amer. Journ. of Physiology 13. 66; C. 1905. I. 828), daß durch BaCl_2 aus Lagg. von prim. Phosphat P_2O_5 ausgefällt wird, wenn Sulfate zugegen sind, die einen Nd. von BaSO_4 erzeugen. Er kommt daher zu dem Facit, daß eine Trennung von prim. und sek. Phosphat durch BaCl_2 -Zusatz im Harn nicht möglich ist. Es wird unter den Bedingungen des Harns vielmehr auch vom prim. Phosphat ein erheblicher Teil durch BaCl_2 gefällt, wozu teils das Auftreten des BaSO_4 -Nd., teils aber auch die Ggw. von Salzen organ. Säuren beitragen. Die FREUND-LIEBLEINSche Best. der Harnacidität gibt infolge dessen völlig unzuverlässige, fast immer falsche Resultate. (Arch. f. klin. Med. 88. 302 bis 313. 24/10. 1906. Gießen. Med. Klin.) PROSKAUER.

Francisco P. Lavallo, *Indikannachweis im Harn*. Man gibt zu 10 ccm Harn 2—3 ccm reine HCl, welche pro Liter 5 g *Eisenperchlorid* enthält (OBERMAYERSche Lag.), alsdann tropfenweise 2—3 ccm reine H_2SO_4 und kühlt ab. Beim Durchschütteln mit Chlf. tritt Blaufärbung durch den schwefelsauren Indigo auf. Die

Rk. ist weit empfindlicher als die bisher bekannten. (Chem.-Ztg. 30. 1251. 15/12. 1906. Buenos Aires.)

HAHN.

Filippo De Filippi, *Das Trimethylamin als normales Produkt des Stoffwechsels, nebst einer Methode für dessen Bestimmung im Harn und Kot.* Zunächst zeigt Vf., daß die von C. SERONO u. A. PERCIVAL (Giorn. R. Accad. Med. Torino 5, anno 62, F 23) angewandte Versuchsanordnung zum Nachweis des Trimethylamins im Harn, die auf dem HOFMANNschen Proceß der Ausscheidung der fetten Amine durch neutrales oxalsaures Äthyl beruht, völlig verfehlt ist, und ihre für Trimethylamin angegebenen Werte jeder Begründung entbehren. — Hingegen führt die folgende vom Vf. ausgearbeitete Methode gut zum Ziele. Das Verf. beruht darauf, daß Natriumhypobromit (dargestellt durch Eintropfen von 25 ccm Brom in 500 ccm einer 20%ig. NaOH) bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorammonium, die Methylamin- und Dimethylamin-, die Äthylamin- und Diäthylaminchloride u. s. w. sofort und vollständig zerstört. Wird der Überschuß an Hypobromit, sobald die durch die Rk. des Hypobromits auf das NH_3 u. die primären u. sekundären Amine bedingte Entw. von N aufgehört hat, durch HCl zerstört, so kann die schädliche Wrkg. des Hypobromits auf das Trimethylchlorid aufgehoben werden. Die zu untersuchende Fl. befindet sich in einem mit einem Hahntrichter versehenen Destillationskolben, der mittels eines senkrechten Kühlers mit einer Flasche — überall mit Gasanschlüssen — verbunden ist, worauf ein PELIGOTSches Rohr kommt, so daß der Destillationsraum nach außen abgeschlossen ist. Die Sammelflasche wie das PELIGOTSche Rohr enthalten verd. HCl. — Nachdem zu der Fl. durch den Trichter Hypobromit hinzugefügt und das überschüssige Reagens durch HCl zers. wurde, wird das Brom abdestilliert, die im Kolben gebliebene Lsg. alkal. gemacht u. die tertiären Basen überdestilliert. Das Destillat wird auf dem Wasserbade auf wenige Kubikzentimeter eingedampft und wieder in HCl überdestilliert. Wie die Verss. des Vfr. zeigen, gewinnt man auf diese Weise von einem Gemisch von Trimethylaminchlorid, Chlorammonium und Diäthylaminchlorid reines Trimethylamin ohne wesentlichen Verlust unvermischt mit NH_3 u. den primären u. sekundären Basen. — Bei Unters. des Harns auf Trimethylamin ist die Best. wie folgt auszuführen: Der ganze Tagesharn wird in einen Kolben von 2½–3 l, der 10–15 g KOH in Stücken und einige Paraffinstückchen enthält, gebracht, im Wasserdampfstrom abdestilliert. Der mit dem Kühler in Verb. stehende Sammelkolben enthält 100 bis 150 ccm verd. HCl (D. 1,19) und kommuniziert mit einem ebenfalls verd. HCl enthaltenden PELIGOTSchen Rohr. Das (sauer reagierende) Destillat wird auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, zur Entfernung von Chlorammonium mit abs. A. wiederholt extrahiert, der Rückstand in wenig W. gel. u. die Lsg. in den oben beschriebenen App. übergeführt. Das PELIGOTSche Rohr und der Sammelkolben enthalten 15–20 ccm verd. HCl. Aus dem Hahntrichter läßt man 20 ccm Hypobromitlg. in den Destillationskolben tropfen und läßt nach dem (schwachen) Aufschäumen 20 ccm verd. HCl (D. 1,19) durch den Trichter hinzusießen. Zunächst wird dann das Brom abdestilliert u. das Destillat gleich auf dem Wasserbade eingengt. Den Sammelkolben beschickt man neuerlich mit 10–15 ccm verd. HCl u. macht den Inhalt des Destillationskolbens mit 30%ig. KOH alkal. und destilliert wieder, bis das Destillat nicht mehr basisch reagiert, vereinigt das zweite mit dem ersten Destillat u. engt auf dem Wasserbade auf wenige ccm ein. Der Rückstand wird wieder in den Destillationskolben gebracht, man macht mit 50 ccm 10%ig. KOH alkal. und destilliert das Trimethylamin in titrierte HCl über. — Bei der Unters. des Kotes behandelt man den wss. Extrakt des trockenen Kotes in gleicher Weise wie den Urin. — Unterss. des Vfs. ergeben, daß der menschliche Harn Trimethylamin (und keine andere tertiäre Basen) enthält, und dies ein normales Prod. des

Stoffwechsels ist. Die gefundenen Mengen waren bei einem gesunden 41-jährigen Manne in den einzelnen Versuchstagen in der gesamten 24-stündigen Harnmenge je nach der Diät 0,01652—0,07906 g. Die Trimethylaminmenge nahm um das Vier- bis Fünffache zu, sobald nach Kohlehydratdiät noch ein halbes Kilo Fleisch gegeben wurde. Zugabe von Eidotter erhöhte die Trimethylaminausscheidung viel weniger als Fleischzugabe. Eine andere Versuchsperson schied im Mittel am Tage nur 0,00201 g Trimethylamin aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 433—56. 23/11. [14/10.] 1906. Rom. Inst. f. allgem. Pathologie d. Kgl. Univ.) ROMA.

Tunmann, Über *Folia uvae ursi* und den mikrochemischen Nachweis des Arbutins. Veranlaßt durch die Mitteilung von C. REICHARD über zwei neue Farbenrkk. der HNO_3 mit Arbutin und Berberin (Chem.-Ztg. 30. 790; C. 1906. II. 910), hat Vf. mit Erfolg versucht, die HNO_3 zum mikrochemischen Nachweis von Arbutin zu benutzen. Man legt das Präparat zweckmäßig einige Augenblicke in verd. H_2SO_4 (1:5 oder 1:3) oder setzt dann konz. HNO_3 zu. Eventuell kann man Chlorophyll, Fette u. dgl. zuvor durch längere Behandlung mit Ä.-A. entfernen und dann erst die Rk. anstellen. Die arbutinhaltigen Zellen nehmen zuerst eine dunkelorange bis dunkelbraune Farbe an und werden dann leuchtend gelb bis chromgelb. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Endrk. Festgestellt wurde, daß das Arbutin in den Epidermiszellen, im Holze der Bündel, in einzelnen verdickten Parenchymzellen des Hauptnerven, sowie in den Bastfasern fehlt, sonst aber in dem gesamten Blattmesophyll ziemlich gleichmäßig verteilt ist. Das Arbutin findet sich ferner nur im Zellinhalte und geht auch nach dem Absterben der Zellen nicht in die Membran über. Die Zellen, welche den glucosidischen Gerbstoff führen, geben auch die Arbutinrk. Die arbutinreichste Abkochung wird erzielt, wenn fein zerschnittene Blätter zuvor 12 Stunden mit W. maceriert u. dann erst gekocht werden. (Pharm. Zentr.-H. 47. 945—46. 15/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

J. Marcusson, Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes von Schmierölen im offenen Tiegel. Das Arbeiten mit offenen Tiegeln enthält in der Führung der Zündflamme mit der Hand ein Moment der Unsicherheit, das durch eine mechanische Zuführung ausgeschaltet werden kann. Der App. zur Flamm- und Brennpunktbest. von Wagenölen nach TREUMANN wird am Rande der Sandbadschale mit einem kurzen, horizontalen Rohr versehen, in welchem sich eine Achse drehen kann, welche an einem Stift das Zündrohr trägt. Durch die mechanische Führung ist die Entfernung der Flamme vom Öl und der Weg des Zündrohres genau festgelegt. Die Untersuchung von Maschinen- und Zylinderölen nach BRENNEN erfordert die Flammensuführung in einer horizontalen Ebene, was durch Drehung des Zündrohres um eine vertikale Achse erreicht wird. Zur Regelung des Wärmeanstieges benutzt man einen Brenner mit Regulierhahn über einer Einteilung. Die Apparate, welche im Original durch Zeichnungen wiedergegeben sind, werden von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., angefertigt. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West 24. 218—24; Chem.-Ztg. 30. 1183—84. 28/11. 1906. Großlichterfelde-West. Kgl. Materialprüfungsamt.) FRANZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. Nr. 178298 vom 23/7. 1904. [23/11. 1906].

A. Maschmeyer jr., Amsterdam, Verfahren zur Darstellung von Veilchenriech-

stoffen aus Citral. Das Verf. zur Darst. von Veilchenriechstoffen aus Citral ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einw. von Citral auf Halogenessigsäureester in Ggw. von Alkalialkoholaten erhaltlichen Kondensationsprodd. nach ihrer Dest. mit SS. behandelt. Die neuen Veilchenriechstoffe sind esterartige Körper und zeigen ganz andere Eigenschaften als die Jonone; sie werden als Derivate von *Alkoxyacrylsäureestern* der Zus. $C_9H_{13} \cdot CH : C \begin{smallmatrix} CO_2R_1 \\ OR_2 \end{smallmatrix}$ aufgefaßt. — *Citrylidenmethoxyacrylsäuremethylester*, aus Citral Monochloressigsäuremethylester und Natrium-methylat, ist ein Öl, $K_{p_{20}}$ 170—200°; er gibt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure, wss. Oxalsäure oder Phosphorsäure, D. 1,25, den *Cyclocitrylidenmethoxyacrylsäuremethylester*, $K_{p_{21}}$ 165—180°, D₂₀ 0,921. Die Patentschrift enthält auch ein Beispiel für die Darst. der entsprechenden Äthylester.

Kl. 12. Nr. 178299 vom 6/8. 1906. [23/11. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung gechlorter Amidine. Bei dem Verf. zur Darst. von Amidinen mit zwei zu den Stickstoffatomen orthoständigen Chloratomen werden die o-Nitroacylamidoverbb. des *as*-Trichlorbenzols und des *v*-Tetrachlorbenzols, sowie die Alkylverb. dieser Körper reduziert und die neben den Amidinen entstehenden Acyldiamine eventuell unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel durch Erhitzen in die Amidine übergeführt. — Das *Acetyltrichlornitranilid*, $C_6H(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)Cl_3$ (F. 194°), erhalten durch Nitrierung von Acettrichloranilid (F. 186—187°), gibt beim Erhitzen am Rückflußkühler mit Eisen, wss. Essigsäure und Xylol das in A. wl. *Acetyltrichlor-o-phenyldiamin* (F. 200°) u. das in A. leichter l. *Äthyltrichloramidin* (F. 285°). Aus dem Gemisch der beiden Körper erhält man ein einheitliches Amidin, wenn man die aus der Xylolleg. abgeschiedenen Krystalle für sich bis zum Aufhören der Wasserabspaltung auf 200—290° oder mit etwa 3 Tln. Eg. etwa 20 Stdn. im Wasserbade erhitzt. — Das *Formyltrichlornitranilid*, $C_6H(NH \cdot CO \cdot H)(NO_2)Cl_3$ (F. 164°), erhalten durch Nitrieren des *as*-Formyltrichloranilids (F. 172—173°), liefert bei der Reduktion *Methenyltrichloramidin* (F. 303—304°); das entsprechende *Formyltrichlor-o-phenyldiamin* zeigt denselben F.; es geht beim Schmelzen in das Amidin über. Aus *Methylformyltrichlornitranilid*, $C_6H[N(CH_3)CO \cdot H](NO_2)Cl_3$ (F. 124—125°), wird ein Gemisch von wl. *Diaminoverb.* (F. 159—160°) mit *Methylmethenyltrichloramidin* (F. 159—160°) erhalten, aus dem durch Dest. im Vakuum ($K_{p_{14}}$ 230°) einheitliches Amidin entsteht. — *Äthylacetyltrichlornitranilid*, $C_6H[NC_2H_5(CO \cdot CH_3)](NO_2)Cl_3$ (F. 87—89°), liefert ein Gemisch von Diaminverb. mit Amidin, das beim Erhitzen mit Eg. das Acetat des *Äthyläthyltrichloramidins* vom F. 98—99° gibt, aus dem beim Erhitzen auf 100° die Amidinbase vom F. 116—117° entsteht. — *Acetyltetrachlornitranilid*, $C_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)Cl_4$ (F. 201—202°), gibt die entsprechende *Diaminoverb.* (F. 223—224°), die beim Erhitzen auf 300° u. Sublimation in das über 300° schm. *Äthyltetrachloramidin* übergeht. — Aus *Äthylacetyltetrachlornitranilid*, $C_6[N(C_2H_5)CO \cdot CH_3](NO_2)Cl_4$, erhält man die *Diaminoverb.* vom F. 203—204°, die bei mehrstündigem Erhitzen mit Eg. in *Äthyläthyltetrachloramidin* (F. 149°) übergeht. Das *Benzylacetyltetrachlornitranilid* gibt die *Diaminoverb.* vom F. 135—137° und das *Benzyläthyltetrachloramidin*, F. 176—177°.

Kl. 13. Nr. 178764 vom 7/1. 1906. [23/11. 1906.]

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen. Das Verf. zur Darst. hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen besteht darin, daß man das auf Zusatz von Ätzkali geschmolzene Rohanthracen der Dest. im Vakuum unterwirft, das dabei übergehende Anthracen in solche Lösungsmittel hineindestilliert, in denen Anthracen bei er-

höher Temperatur II. ist, und nach dem Erkalten des Lösungsmittels das ausgeschiedene reine Anthracen von den Mutterlaugen trennt. Als geeignete Lösungsmittel haben sich aromatische Basen, wie z. B. Anilin u. seine Homologen, Pyridin, sowie Chinolinbasen, erwiesen, deren Verwendung zur Reinigung von Rohanthracen an sich bereits bekannt ist. Die Ausführung des Verf. gestaltet sich am zweckmäßigsten in der Weise, daß man das Anthracen in das am Rückflußkühler siedende Lösungsmittel hineindestilliert und das nach dem Erkalten des Lösungsmittels auskristallisierte Anthracen absaugt, nachwäscht und durch Waschen mit verd. Salzsäure die Reste der anhaftenden Basen entfernt. Man gewinnt so 95–96% des im Rohanthracen enthaltenen Anthracens als Ware von 95–98% Reingehalt. Nach dem ausführlichen Beispiel wird im Vakuum bei 215–240° destilliert.

Kl. 12. Nr. 178934 vom 27/3. 1904. [30/11. 1906].

(Auf Grund der Anmeldung in Großbritannien ist die Priorität vom 7/12. 1903 anerkannt worden.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von Isoborneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen. Die erwähnten Ausgangsmaterialien werden nach dem Verf. des Patentes 175097 (C. 1906. II. 1589) durch Erhitzen mit aromatischen Monooxycarbonsäuren in die entsprechenden Ester übergeführt und diese nach erfolgter Reinigung durch Erhitzen mit wss. Alkali verseift. Zum Unterschied von den ähnlichen bekannten Verf. ist die Anwendung von alkoh. Alkali bei der Verseifung der Borneolester von *Salicylsäure*, *Kresotinsäure* oder *Oxynaphthoesäure* nicht erforderlich. Bei Anwendung von *Camphen* als Ausgangsmaterial gewinnt man *Isoborneol*, dagegen aus *Pinen* das *Borneol*. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Verwendung von französischem *Terpentinöl*.

Kl. 12. Nr. 179738 vom 2/7. 1905. [26/11. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 177290 vom 21/5. 1904; früheres Zus.-Pat 177291; vgl. C. 1906. II. 1790.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneol. An Stelle von Isoborneol wird nunmehr das *Borneol* oder dessen Legg. bei Ggw. oder in Abwesenheit von W. mit Chlor behandelt. Der Chlorgehalt des erhaltenen *Camphers* beträgt nur 0,1–0,2%.

Kl. 12. Nr. 178935 vom 29/11. 1905. [19/11. 1906.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darst. von C,C-Dialkylbarbitursäuren. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Kondensation von Dialkylmalonsäureestern mit Harnstoff als Kondensationsmittel das *Dinatriumcyanamid* verwendet wird. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darstellung von *Diäthylbarbitursäure*.

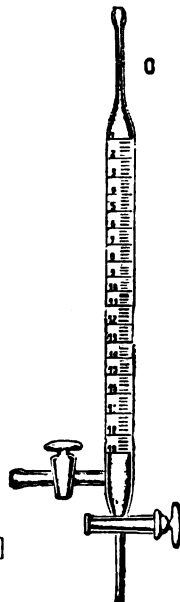
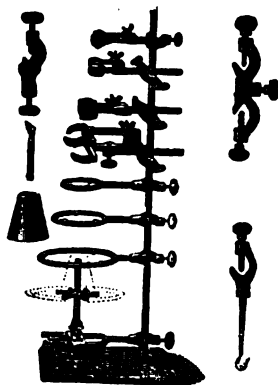
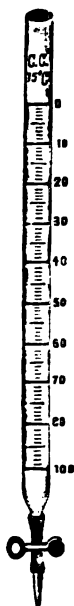
Bibliographie.

Abels Untersuchungen über Schießbaumwolle (Researches on Gun-cotton). Nach den Originalabhandlungen in der *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* in Deutscher Bearbeitung von B. Pleus. (2 Abteilungen.) Abteil. 1: Über Fabrikation und Zusammensetzung der Schießbaumwolle. Berlin 1907. gr. 8. 64 SS. Mark 2.

Adresbuch und Warenverzeichnis der Chemischen Industrie des Deutschen

- Reiches. Herausgegeben von O. Wenzel. 9. Ausgabe: 1906. Berlin 1906. gr. 8. XIV und 1581 SS. Leinenband. Mark 30.
- Arauner, P.**, Der Wein und seine Chemie. Praktisches Handbuch der Entstehung, Untersuchung und Begutachtung des Weines. Kitzingen a. M. 1906. 8. IX und 186 SS. mit 38 Figuren. Mark 4.
- Armitage, F. P.**, History of Chemistry. London 1906. 8. 286 pg. cloth. Mark 6,20.
- Beilstein, F.**, Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von P. Jacobson. Hamburg 1906. gr. 8. — Lieferung 69—73 (Band V: Gesamtregister. Liefg. 4—8): SS. VIII, 193—441 u. (Erläuterungen für den Gebrauch des Hauptwerkes und der Ergänzungsbände) 36 SS. Jede Liefg. Mark 1,80.
Ergänzungsbände, jetzt vollständig, 5 Bände, 1902—1906. 884, 1265, 736, 1218 und 485 SS. Mark 131,40. — Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. 4 Bände. 1891—1899. Mark 189.
- Blücher, H.**, Der praktische Mikroskopiker. Allgemeinverständliche Anleitung zum Gebrauche des Mikroskops und zur Anfertigung mikroskopischer Präparate. 2. Aufl. Leipzig 1906. gr. 8. VIII und 106 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 1,50.
- Ekecrantz, T.**, Kort Lärobok i organisk Kemi. Stockholm 1906. 8. Mark 6.
- Ephraim, J.**, Deutsches Patentrecht für Chemiker. Halle 1906. gr. 8. Mark 18.
- Franke, E.**, Kaffee, Kaffeekonserven und Kaffeesurrogate. Wien 1906. 8. VIII und 221 SS. mit 32 Figuren. Mark 3.
- Girard, A. L.**, Les Sucres, le Cacao, le Café, le Thé. Paris 1906. 12. 96 pg. av. figures. cart. Mark 1,50.
- Granell, C.**, Tratado elemental de Quimica moderna. Madrid 1906. 8. Mark 10.
- Haas, H.**, Leitfaden der Geologie. 8., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Leipzig 1906. 8. XI und 286 SS. mit 1 Tafel und 244 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.
- Hammarsten, O.**, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 6., völlig umgearbeitete Auflage. Wiesbaden 1907. gr. 8. VIII und 836 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 19,60.
- Hefter, G.**, Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von G. LUTZ, O. HELLER u. a. (4 Bände.) Band I: Gewinnung der Fette u. Öle. Allgemeiner Teil. Berlin 1906. gr. 8. XVIII u. 741 SS. mit 10 Tafeln (1 koloriert) und 346 Figuren. Mark 20.
Band II wird enthalten: Fette und Öle; spezieller Teil; Band III und IV: Fettverarbeitende Industrien (Bd. IV: Seifenfabrikation).
- Heim, L.**, Lehrbuch der Bakteriologie. 3., vollständig umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. XII und 550 SS. mit 18 Tafeln und 233 Figuren. Mark 14,60.
- Hicks, J. A.**, Laboratory Book of Mineral Oil Testing. With introduction of B. REDWOOD. London 1906. 8. 88 pg. cloth. Mark 2,70.
- Hilgard, E. W.**, Soils; their Formation, Properties etc. London 1906. 8. cloth. Mark 17,50.
- Journal of Atomistics, Ionology and Raumchemistry.** Edited by C. H. Walter and an able Corps of Collaborators. (In English, German or French.) London 1906. — Volume I (6 nrs.). Mark 24.
- Jüptner, H. v.**, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energie. Band II: Chemische Technologie der mechanischen Energie. Explosivstoffe und Verbrennungsmotoren. Wien 1906. gr. 8. V u. 190 SS. mit 51 Figuren. Mark 6.

- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände in 3 Teilen, 1905—1906. 345, 261 und 195 SS. mit 351 Fig. Mark 20.
- Köthner, P.**, Der Atombegriff FARADAYS. London 1906. 8. Mark 2.
- Kubierschky, K.**, Die Deutsche Kaliindustrie. Halle 1906. 8. Mark 3,80.
- Laassar-Cohn**, Arbeitamethoden für organisch-chemische Laboratorien. 4., umgearbeitete Auflage. (2 Teile.) Teil I: Allgemeiner Teil. Hamburg 1906. gr. 8. XII. und 352 SS. mit 160 Figuren. Mark 11.
- Le Blanc, M.**, Lehrbuch der Elektrochemie. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. 319 SS. mit 25 Figuren. Mark 6.
- Loeb, J.**, Untersuchungen über künstliche Parthenogenese und das Wesen des Befruchtungsvorganges. Deutsche Ausgabe unter Mitwirkung des Verfassers herausgegeben von E. SCHWALBE. Leipzig 1906. 8. VIII und 532 SS. mit 12 Figuren. Mark 7,50.
- Long, J. H.**, Elementary Analytical Chemistry, qualitative and volumetric. 3. edition, revised. Philadelphia 1906. 8. cloth. Mark 10.
- Elements of General Chemistry, with Experiments. 4. edition, enlarged. Philadelphia 1906. 8. X and 493 pg. cloth. Mark 7.
- Mahrenholz, A.**, Die agrikulturchemischen Übungen an Landwirtschaftsschulen. 3. Auflage. Liegnitz 1906. 8. 80 SS. mit Figuren. Mark 1,80.
- Marchia, L.**, Leçons sur la production et l'utilisation des Gaz pauvres. Paris 1906. 4. 354 pg. av. planches et figures. Mark 10,50.
- Medicus, L.**, Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft III und IV. 5. und 2. Auflage. Tübingen 1906. 8. mit Figuren. Mark 4,80.
- Heft III (Gewichtsanalyse). 5. Aufl. VIII u. 185 SS. mit 12 Fig. Mark 2,80. — Heft IV (Technisch-chemische Analyse). 2. Aufl. VIII u. 121 SS. mit 29 Fig. Mark 2.
- Heft I (Quantitative Analyse). 13. Aufl. 1905. 187 SS. mit 4 Fig. Mark 2. — Heft II (Malsanalyse). 8. Aufl. 1902. 183 SS. Mark 2,40.
- Michaelis, A.**, Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit. Rostock 1906. 8. 27 SS. Mark 1,50.
- Noble, A.**, Artillery and Explosives. Essays and lectures written and delivered at various times. London 1906. roy. 8. with numerous illustrations. cloth. Mark 21,60.
- Researches on Explosives. Part IV. London (Philos. Trans.) 1906. 4. 28 pg. with 10 plates. Mark 5,50.
- Parts I—III (Parts I and II by NOBLE and ABEL). 1875—1905. 107, 47 and 86 pg. with 25 plates.
- Redwood, B.**, Petroleum. Treatise on geographical distribution, geological occurrence, chemistry, production and refining of Petroleum. 2. edition, revised. 2 volumes. London 1906. roy. 8. 1068 pg. with maps, plates and figures. cloth. Mark 46,50.
- Roeser, L.**, Chimie alimentaire. Paris 1906. 8. Mark 3,60.
- Schlöpfer, P.**, Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen. Zurich 1906. 8. 97 SS. mit 3 Tafeln und 1 Figur. Mark 3,50.
- Troost, L.**, et Péchard, E., Précis de Chimie. 36. édition, entièrement refondue. Paris 1906. 8. 410 pg. av. 306 figures. Mark 3,20.
- Wichelhaus, H.**, Vorlesungen über chemische Technologie. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Berlin 1906. gr. 8. mit 192 Abbildungen. Mark 16.



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [133]
chemische und technische Artikel, Laboratorien - Utensilien etc.

Gegründet 1903 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.

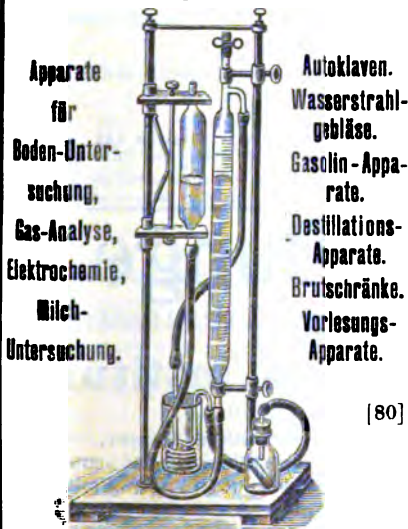
Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation
für technische und chirurgische Zwecke.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer
und bakteriologischer Laboratorien.



Apparate
für
Boden-Unter-
suchung,
Gas-Analyse,
Elektrochemie,
Milch-
Untersuchung.

Autoklaven.
Wasserstrahl-
gebläse.
Gasolin-Appa-
rate.
Destillations-
Apparate.
Brutschränke.
Vorlesungs-
Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Vorzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit
flacher Skala. D. R. G.-M.



[154]

**Braunstein bis 95 %
Flussspat, Witherit**
und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen
**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th.** [184]

R. Friedländer & Sohn. Berlin NW. 6.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental - Untersuchungen
auf dem Gebiete der
Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deut-
schen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher
Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 aus-
geführt wurden von

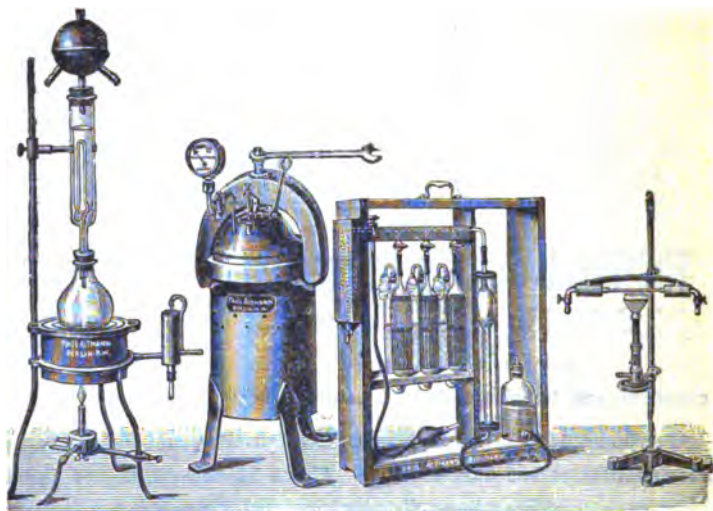
Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.
Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[88]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Aktien - Maschinenbau - Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,
 Gegründet 1864. Darmstadt. Gegründet 1864.

Trocken - Apparate

für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in größten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngerfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner: Apparate zur Herstellung von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc. Probetrocknungen können Jederzeit im Beisein der verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler

zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chemischen Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kunferschmiede und Apparatebau - Anstalt.

[153]

Kupferne Vacuum- und Stärke-Converter. Kupferne Apparate für chemische Fabriken und Färbereien. Kupfer-Arbeiten für alle sonstigen Industriezweige. Kupfer-Schlangen und Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündlicher Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.



Paul Bunge,
Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

[126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. Weltausstellung Paris 1900: Grand Prix. Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

— Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. —

Lehm Sol

Nr. 4.
S. 201—316.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. I.
23. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Guttmann (L. F.), Wägegäser 201.
Schilling (O.), Trockenröhrchen 201.
Hering (E.) u. Paschen (F.), Manometer zur Best. kleiner Gasdrücke 201.
Bruger (Th.), Registrierendes Widerstandsthermometer für Aufzeichnung von Fiebertemperaturen 202.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Brönsted (J. N.), Affinität 202.
v. Smoluchowski (M.), Kinetische Theorie der Brownschen Molekularbewegungen und der Suspensionen 203.
Beck (K.) u. Ebbinghaus (K.), Umwandlungspunkte u. Beobachtung derselben 204.
Bakowski (A.), Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung 205.
Happel (H.), Zustandsgleichung 206.
Robertson (T. B.), Guldberg-Waagesches Massenwirkungsgesetz 207.
Dony (O.), Elektrochemische Fortschritte 207.
Kaniowski (B.), Trockenes Element von Hellesen 207.

Sammis (J. L.), Beziehung zwischen chem. Aktivität und Leitvermögen 207.
Young (S.), Dampfdruck bei konstanter Temperatur 208.
Alefeld (F.), Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung 208.
Trautz (M.), Photochemische Verzögerung u. Temperaturkoeffizient von Rkk. 209.
Kordysch (L.), Bandenspektren 209.
Beckmann (W.), Spektroskopische Unters. der Teile des galvan. Lichtbogens 209.
Müller (E.), Absorption des Lichtes in Lösungen 209.
Houstoun (R. A.), Einfluß der Temperatur auf die Absorption des Lichtes in isotropen Körpern 210.
Reiff (H. J.), Demonstration des Boyle-Mariotteschen Gesetzes 210.

Anorganische Chemie.

Ladenburg (E.) und Lehmann (E.), Versuche mit hochprozentigem Ozon 211.
Weinberg (B.), Innere Reibung des Eisens 211.

Briner (E.), Kompressibilität von Gasgemischen, die unter Bildung von festen oder fl. Stoffen reagieren können. Dampfdrucke und kritische Konstanten von HCl , PH_3 und SO_2 211.

Levi (M. G.) und Ageno (F.), Elektrolyt. Oxydation in Ggw. von Fluorionen 212.

Campbell (F. H.), Einfluß der Chloralkalilösungen auf Doppelsilicate des Ca u. Al 213.

Angelucci (O.), Synthese des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aus C_2H_4 und NO bei hoher Temperatur 213.

Gaubert (P.), Isomorphe Krystalle der Nitrate von Ba und Pb 214.

Haber (F.) und Fleischmann (F.), Umkehrbare Einwirkung von O auf MgCl_2 214.

Moldenhauer (W.), Einw. v. O u. Wasserdampf auf MgCl_2 215.

Wyrubow (G.) u. Verneuil (A.), Seltene Erden 216.

Weinland (B. F.) u. Fiederer (M.), Verbb. des fünfwertigen Cr 218.

Riesenfeld (E. H.) u. Wohlers, Überchromsäuren und ihre Salze 219.

Stark (J.) u. Kinoshita (S.), Ultraviolette Duplette des Zn, Cd u. Hg; thermisch inhomogene Strahlung 219.

Hoffmann (G.), Diffusion von Thorium X 219.

Kahlenberg (L.) und McDaniel (A. S.), Potentialdifferenzen zwischen MnO_2 und PbO_2 und Lösungen 220.

Baxter (G. P.) und Coffin (F. B.), Atomgewicht von Co 221.

Gröger (M.), Chromate des Ni 221.

Precht (J.), Strahlungsenergie von Ra 221.

Dolezalek (F.) u. Finckh (K.), Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbdioxyd 222.

Bellucci (I.) u. Parravano (N.), Kolloidale Bleisäure 222.

Szilárd (B.), Uranylsilberchromat 223.

Davis (O. Ch. M.), Einw. von Stickstoffsulfid auf Metallchloride 223.

Guichard (M.), Redukt. der Molybdänsäure durch Mo; Titrierung der reduzierenden Lösungen durch Permanganat 223.

Gutbier (A.) u. Woernle (M.), Halogenosalze des Pd 224.

Walter (B.), Bildung und Spektrum des Metaldampfes im elektr. Funken 225.

Willows (R. S.), Elektr. Widerstand von Legierungen 225.

Curry (B. E.), Elektrolyt. Fällung von Bronzen 226.

Organische Chemie.

Kauffmann (H.), Farbe und Konstitution 226.

Hantzsch (A.) und Glover (W. H.), Veränderung der Farbe bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen 226.

Pring (J. N.) u. Hutton (R. S.), Vereinigung v. C u. H bei hohen Temperaturen 228.

Kötz (A.) u. Zörnig (W.), Verh. des Chloroforms zu Methyl- u. Methenylgruppen 228.

Bewad (J.) u. Pirinski (A.), Symm., tertiäre α -Dinitroparaffine 230.

Lawrie (J. W.), Acetylidenverbb. 231.

Bose (E.) u. Müller (A.), Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen, Gemischen von W. und Alkoholen und von Alkoholen untereinander 233.

Bose (E.) u. Bose (M.), Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit Wasser und beim Vermischen zweier Alkohole 234.

Bose (E.), Calorimetrische Studien 234.

Van Hove (Th.), Darst. einfacher Äther 235.

Berthelot (M.), Gleichgewichte bei der Esterbildung; wechselseitige Verdrängung zwischen Glycerin und anderen Alkoholen 235.

Rây (P. Ch.) und Neogi (P.), Einw. der Alkylsulfate auf die Nitrite der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle 235.

Diels (O.) u. Beccard (E.), Acylierte Allylamine 235.

Lemoult (P.), Verbrennungs- und Bildungswärme v. Aminen 236.

Grassi (G.), Hydrogenierung des Hexamethylentetramins durch Katalyse 237.

Ciamician (G.) u. Silber (P.), Einw. von HCN auf Aldehydammoniak 238.

Crossley (A. W.) u. Renouf (N.), Trennung der α - u. β -Dimethyladipinsäure 239.

Crossley (A. W.) u. Renouf (N.), Einw. von alkohol. KOH auf 3-Brom-1,1-Dimethylhexahydrobenzol 239.

Zinke (Th.) u. Suhl (R.), Einw. von CCl_4 u. AlCl_3 auf p-Kresol etc 240.

Autenrieth (W.) und Mühlinghaus (P.), Einw. v. PBr_3 u. PCl_3 auf Phenolalkyläther 241.

Wedekind (E.), Mit grüner Chemiluminescenz verbundene Reaktion 242.

Borsche (W.) und Heyde (A.), Methylpikraminsäure 242.

Reverdin (F.) u. Crépieux (P.), 5-Nitroguajacol 242.

Paul (L.), 8- oder 6-Guajacolsulfosäure 242.

Wollenweber (W.), Filixgerbsäure 243.

Werner (E. A.), Derivate des mehrwertigen Jods. Einw. von Cl auf organische Jodderivate 244.

Meeh (H.), Kondens. der o- und p-Nitrobenzylchloride mit Acetylaceton 245.

Abati (G.) u. Gallo (P.), Einw. von Phenylisocyanat auf Phenylaminsäuren 246.

Marckwald (W.) und Paul (D. M.), Umwandlung von Racemkörpern in die optisch-aktiven Verbb. 246.

Hers (W.) u. Mylius (B.), Geschwindigkeit der Addition von Br an Zimtsäure 247.

Jessen (H.), Truxillsäurederivate 247. — Diphenyladipinsäure u. Truxillsäuren 248.

Kötz (A.), Michels (A.), Schüler (P.), Harzer (A.) u. Kayser (G.), Isopropyl-1-cyclohexanon-2 und m-Menthanon-2 aus Cyclohexanon 248.

Tilden (W. A.) u. Shephard (F. G.), Dihydropinylamin (Pinocamparylamin) 252.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 4.

23. Januar.

Apparate.

Leo Frank Guttman, Zwei neue Wägegläser. Das erste der vom Vf. angegebenen, im Original abgebildeten Wägegläser unterscheidet sich von den bekannten Wägegläsern dadurch, daß der Stopfen eine übergreifende Kappe bildet. (Vgl. *The Analyst* **31**, 276; *C.* 1906. II. 1098.) Dadurch wird erreicht, daß sich im Inneren des Glases keine Schlifffläche befindet, was besonders bei hygroskopischen Subst. von Vorteil ist. Das Gläschen wurde vom Vf. schon vor sechs Jahren erfunden und in JANNASCHS Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1902, beschrieben. — Das zweite Wägegläschen ist für die Trocknung in einem trocknen Gasstrom bestimmt. Es stellt ein gewöhnliches Wägeglas dar, in dessen Stopfen je ein Rohr für Ein- und Austritt des Gases eingeschmolzen ist. Die eingeschmolzenen Rohre sind ihrerseits wieder durch kleine eingeschlifene Stopfen verschließbar. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* **28**, 1667—68. 1906; *The Analyst* **31**, 378. Nov. 1906. *Chem.-Ztg.* **30**, 1225. 8/12. 1906.)

ALEXANDER.

O. Schilling, Verbessertes Trockenröhrchen. Die Verbesserung besteht darin, daß die beiden Schenkel der U-Röhre einander mehr genähert und durch eine zwischen ihnen angebrachte Versteifung aus Glas verbunden sind, wodurch sie leichter zu reinigen und stabiler sind D. R. G. M. Zu beziehen von C. GERHARDT in Bonn. (*Chem.-Ztg.* **30**, 1146. 17/11. 1906.)

HAHN.

E. Hering, Über ein neues Manometer zur Bestimmung kleiner Gasdrücke mit Anwendungen. Die neue Methode der Druckmessung rührt von F. Paschen her. Ein U-förmiges Glasrohr, dessen nach unten gehender Schenkel mehr als Barometerlänge hat, trägt an den beiden aufsteigenden Röhren Erweiterungen; in die eine ist ein Pt-Draht eingeschmolzen, die andere trägt oben eine luftdicht eingepreßte Mikrometerschraube. Beide Erweiterungen enden einerseits in umgebogene Röhren von Barometerlänge u. führen andererseits in ein weites, horizontales Rohr, das zur Quecksilberluftpumpe, sowie auf der anderen Seite zu einem MAC LEODschen Manometer führt. Das Neue an dem App. ist das luftdichte Einsetzen einer Mikrometerschraube in einen Glasapp. mittels eines besonderen Wachs-Kolophonium-Gummikitts und einer Quecksilberdichtung. Das Hg des einen Schenkels berührt die Pt-Spitze, wenn absolutes Vakuum im Rohre herrscht. Die in eine Pt-Spitze endigende Mikrometerschraube wird ablesbar verstellt, bis ein elektrischer oder optischer Kontakt erfolgt. Die drei langen Röhren enden in Barometerverschlüsse. Das Hg der mittelsten Barometeröhre, die oben die beiden Erweiterungen trägt, leitet den indizierenden Strom. Bei allen Messungen wird auf sehr gute Elimination von äußerer Wärmezufuhr geachtet. Der Vf. prüft ein MAC LEODsches Manometer mit Hilfe des neuen Manometers zwischen 0,7 und 0,002 mm für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff. Das MAC LEODsche Manometer erweist sich bei kleinen Drucken, namentlich für CO₂, als wenig zuverlässig. Sobald die MAC LEODsche Capillare

eng ist, sind die Abweichungen groß, auch bei einem verbesserten App. Bei Anwendung von Capillaren mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und sorgfältig getrockneten Gasen kann man das MAC LEODSche Manometer für Drucke zwischen 1 u. 0,05 mm bis auf einige %, als genau ansehen.

Vf. prüft mit seinem neuen Manometer das Verhalten von Luft, Wasserstoff u. Sauerstoff zwischen 0,04 u. 0,77 mm. Die Gase werden auf das Zwei- u. Dreifache komprimiert. Das BOYLE-MARIOTTESche Gesetz gilt innerhalb der Versuchsfehler; RAYLEIGHs Messungen werden also bestätigt. Das neue Manometer bewährt sich bei Drucken bis zu 0,001 mm. (Ann. der Physik [4] 21. 319—41. 8/11. [8/8.] 1906. Tübingen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Th. Brugger, *Über ein registrierendes elektrisches Widerstandsthermometer, welches für graphische Aufzeichnung von Fiebertemperaturen verwendbar ist.* Auf den App. sei kurz hingewiesen, da auch bei Laboratoriumsverss. ein selbstregistrierendes Fernthermometer mit ca. $0,1^\circ$ Empfindlichkeit gebraucht werden kann. Der App. wird von HARTMANN u. BRAUN-Frankfurt a/M. hergestellt. Nur reines Pt ist als Widerstandsmaterial brauchbar, da es das einzige Metall mit konstantem, stets reproduktionsfähigem Temperaturkoeffizienten ist. Bestüglich der Meßanordnung muß auf das Original verwiesen werden. (Physikalische Ztschr. 7. 775—79. 1/11.; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 478—85. 30/10. [20/9.*] 1906. Frankfurt am Main—Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität II.* (Cf. Z. f. physik. Ch. 55. 311; C. 1906. I. 1591.) Nur das Studium vollständig verlaufender Rkk. gibt über die absoluten Affinitäten Auskunft. Sind alle an einer Rk. beteiligten Systeme völlig definiert, so verläuft die Rk. vollständig. — Vf. stellt theoretisch Formeln für die Affinitätskurven als Funktionen der Temperatur auf; die thermodynamischen Betrachtungen entziehen sich einer kurzen Wiedergabe, ebenso die Kritik der Arbeiten anderer Theoretiker (RICHARDS, VAN'T HOFF, JÜPTNER, HABER).

Vf. versucht, Affinitätsbestimmungen über ein großes Temperaturgebiet anzustellen in Systemen, die durch eine große Änderung der Wärmekapazitäten charakterisiert sind: B. einer wss. Elektrolyt-Lsg. aus ihren Komponenten. Die Lösungsaffinität kann elektrometrisch oder calorimetrisch bestimmt werden; letztere Methode gibt nur die integrale Wärme. Vf. arbeitet nach einer Kompensationsmethode. Die beim Lösen auftretende Temperaturabnahme wird durch einen gemessenen Heizstrom kompensiert. Als Nullinstrument dient ein großes Toluolthermometer. Die Lösungswärme von KBr und NaCl in W. und in Lsgg. des betr. Salzes werden gemessen. — Die EMK. der der Kette Pb/PbCl₂-Lsg./AgClAg mit verschiedenen konz. PbCl₂-Lsgg. (gesättigten und verd.) zwischen 0 und 90° gemessen. Die Pb-Elektroden bestehen aus 0,72%ig. Amalgam. Die Differenz der Bildungswärmen von $\frac{1}{2}$ PbCl₂ u. AgCl berechnet sich aus dem EMK zu 13,760, die Lösungswärme des Pb zu Amalgam von der obigen Konzentration zu 1,350 Cal. Nach Abzug dieser Wärmetönung steht die Differenz der Bildungswärmen (12,410) mit der von THOMSEN gefundenen Zahl (12,005) in guter Übereinstimmung. Vf. berechnet die Lösungsaffinität des PbCl₂. Die Potentialdifferenz der studierten Kette hat einen sehr großen Temperaturkoeffizienten. Aus den differentiellen Lösungswärmen berechnet der Vf. eine integrale von —3282 Cal., während THOMSEN —3400 gefunden hat. Die Löslichkeit des PbCl₂ zeigt zwischen 20 und 100° weder in W. noch in einer $\frac{1}{2}$ -n. NaNO₃-Lsg. einen ausgezeichneten Punkt. Als integrale Verdünnungswärme ergibt sich

ein positiver Wert; der elektrometrisch gefundene Wert stimmt mit dem calorimetrisch gefundenen in Bezug auf Vorzeichen und Größe gut überein. Bei den verd. PbCl_2 -Lsgg. läßt sich das Maximum der Affinität direkt bestimmen.

Schließlich stellt der Vf. Verss. mit der Kette $\text{AgAgCl} \mid \text{KCl gesättigt} \mid \text{KCl verd.} \mid \text{AgKClAg}$ an, bei der die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konz. Lsgg. fortfällt. Die verd. Lsg. hat die Zus. $\text{KCl} + 200\text{H}_2\text{O}$. Die Lösungsaffinität steigt mit der Temperatur, die Wärmekapazität nimmt beim Lösungsvorgang ab. Zugleich wird die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur und der Konzentration bestimmt. Der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme ist 37,4; diese Zahl führt zu einem Wert für die spezifische Wärme des gel. KCl , der von dem THOMSENSchen nicht unerheblich verschieden ist. Doch hält Vf. seine Methode und seinen Wert für die zuverlässigeren.

Aus der Schmelzwärme, der Differenz der Wärmekapazitäten und dem F. läßt sich die Affinität bei Schmelzvorgängen und allotropen Umwandlungen berechnen. Die Möglichkeit eines zweiten (unteren) Schmelz- oder Umwandlungspunktes liegt vor und wird an der Hand der TAMMANSchen Theorie der Schmelzkurven besprochen. Allerdings ist bisher noch kein zweiter F. gefunden worden; für Umwandlungstemperaturen liegen die Ansichten günstiger; speziell aus den spezifischen Wärmen der Modifikation von NH_4NO_3 läßt sich die Existenz eines zweiten Umwandlungspunktes ableiten. — Vf. berechnet aus Löslichkeitsbestimmungen von verschiedenen Modifikationen des Salols und des Traubenzuckers bei verschiedenen Temperaturen die Krystallisationsaffinitäten. Doch ergibt sich, daß die FF., in deren Nähe gearbeitet wird, keine unteren, sondern obere FF. sind. (Z. f. physik. Ch. 56. 645—85. 28./9. 1906. Kopenhagen. Chem. Lab. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

M. von Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegungen und der Suspensionen*. Die bisherigen Versuchsergebnisse und eine kritische Analyse der verschiedenen Erklärungsversuche weisen darauf hin, daß das BROWNSche Phänomen mit den theoretisch voraussiehenden Molekularbewegungen identisch ist. Die BROWNSche Molekularbewegung ist ein allgemeines Phänomen, vorausgesetzt, daß die Teilchen klein sind (obere Grenze ca. 0,004 mm Durchmesser). In W. von 23° ist für Teilchen von 0,0004 mm Durchmesser eine Geschwindigkeit von 0,00038 cm pro Sek. beobachtet worden. Die chemische Natur der Teilchen ist kaum von Einfluß, hingegen stark die Viscosität des fl. Mediums. Die Bewegung dauert, solange die Körper noch nicht abgesetzt sind; unter günstigen Bedingungen hat man die Bewegung ein ganzes Jahr hindurch beobachtet. Veränderungen der äußeren Bedingungen sind ohne Einfluß, ausgenommen Temperaturänderungen oder Zusätze, welche die Viscosität beeinflussen. Eine äußere Energiequelle kann die Bewegung nicht haben; z. B. nicht Wärmeströmungen, denn dann müßte die Bewegung in W. von 4° aufhören, was sie nicht tut, ebenso müßte Verminderung der Schichtdicke wirken. Auch an radiometerähnliche Bewegungen ist nicht zu denken. Es bleiben nur immer Energiequellen möglich, von denen aber Energien elektrischer oder capillarer Natur auscheiden. Man hat die Bewegung am treffendsten ein „Wimmeln“ („fourmillement“) genannt, heftige Zicksackbewegungen ohne große Ortsveränderung, wie man sich die Bewegung der Moleküle vorstellen muß. Durch Überschlagsrechnungen zeigt der Vf., daß eine solche Bewegung eine hinreichende Erklärung des BROWNSchen Phänomens ist, und weist logische Fehler früherer Autoren wie NÄGELI nach und klärt scheinbare Widersprüche zwischen der kinetischen Theorie und dem experimentellen Befund auf. Auf die mathematischen Ausführungen kann nur hingewiesen werden. Der Vf. leitet eine Formel für die pro Sekunde zurückgelegte Entfernung ab, in der nur die Größe, nicht die Masse der bewegten Teile eingeht, ferner ist der zurückgelegte Weg eine Funktion der

Zähigkeit des Mediums. Die Formel wird also den tatsächlichen Beobachtungen gerecht. Auch in Gasen muß eine Molekularbewegung in der Art des BROWNSchen Phänomens auftreten; von BODASZEWSKI und O. LEHMANN liegen in der Tat solche Beobachtungen vor. Die Formel des Vfs. führt zu Werten für die zurückgelegten Wegstrecken, die mit der Beobachtung in gutem Einklang stehen. Vf. sieht daher das BROWNSche Phänomen als augenscheinlichen Beweis unserer molekular-kinetischen Hypothese an. Bei dieser Annahme braucht man sich um die Energiequellen nicht zu kümmern. Könnte man den mechanischen Effekt der Bewegung sammeln, so würde ein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz vorliegen. Denn die durch die innere Reibung zerstreute Energie stammt aus dem inneren Wärmeinhalt der Fl.

Da sich die suspendierten, bewegten Teilchen wie selbständige Gasmoleküle verhalten, müssen sie auch diffundieren wie solche, wie in der Tat beobachtet ist. Die Stabilität der Suspensionen steht im Zusammenhang mit der BROWNSchen Bewegung. Es werden verschiedene Arten von Stabilität definiert. (Ann. der Physik [4] 21. 756—80. 27/11. [6/7*.] 1906. Krakau-Lemberg.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Beck u. K. Ebbinghaus, *Über Umwandlungspunkte und eine Methode zur Beobachtung derselben*. Wenn man eine Substanz, die im festen Zustande in zwei Modifikationen auftritt, in einem Reagensglas schmilzt und nach dem Erstarren allmählich in einem Kühlbade bis wenig unterhalb des F. abkühlt, so erscheinen die Glaswände vollständig mit Krystallen beschlagen. Dieser Beschlag löst sich nun beim weiteren Abkühlen, oft unter deutlichem Knacken und Knistern, von den Glaswänden los, und zwar bei einer ganz bestimmten Temperatur, während umgekehrt beim langsamen Erwärmen der Beschlag bei dieser Temperatur wieder auftritt. Da diese Strukturänderung weit verbreitet ist, so kann sie vielfach zur Charakterisierung und Identifizierung von Stoffen benutzt werden.

A. 1. *Schoefel*. Es wurde rhombischer S (F. 114—115°) bei ca. 116° geschmolzen, die Schmelze mit einem Krystall geimpft und in W. von 25° abgekühlt. Beim Wiedererwärmen (in je 45 Sek. um 1°) der von den Glaswänden völlig losgelösten M. traten bei 95° Spuren eines Beschlages auf, der bei 96° rasch zunahm, worauf die Substanz erst bei 120—121° (F. des monoklinen S) schmolz. Da der Umwandlungspunkt des S zu 95,5 angegeben wird, so läßt er sich nach diesem Verf. in einfacher Weise scharf bestimmen. — 2. *Wasser (Eis)* (vergl. auch TAMMANN, Ann. der Physik [4] 2. 1. 424). Beim Abkühlen auf ca. —80° beschlugen sich die Wände mit vollkommen undurchsichtigem Eis, welches sich nach einiger Zeit unter deutlich hörbarem Knacken von der Wandung löste u. durchsichtiger wurde. Bei weiterer Abkühlung trat, vermutlich infolge einer zweiten Umwandlung, abermals sehr deutliches Knacken ein, während beim langsamen Erwärmen die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge zu beobachten waren. — 3. *Benzophenon*, F. 48—48,5°. Umwandlungspunkt bei 28—28,5°, also ganz nahe dem F. der niedrigschmelzenden Modifikation (27°). — 4. *p-Dibrombenzol*, F. 89°. Umwandlungspunkt bei 8,5°. — 5. *p-Dichlorbenzol*, F. 53°. Umwandlungspunkt bei 39,5°. — 6. *p-Toluidin*, F. 45°. Umwandlungspunkt bei 22°. — 7. *α-Naphthol*, F. 94°. Umwandlungspunkt bei 48° u. 49°. — 8. *α-Naphthylamin*, F. 49,5°. Umwandlungspunkt bei 13,5°. — 9. *Phenol*, F. 42,5°. Der Beginn der Lösung und umgekehrt des Beschlages schwankte, vermutlich infolge des Wassergehaltes, zwischen —2 und —6°.

B. 1. *Gemische von p-Dibrom- und p-Dichlorbenzol*. Diese Stoffe, die einzeln die Eigentümlichkeit der Umwandlung zeigen, bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen, u. die Schmelzkurve für Gemische von beiden verläuft linear. Die festen Lsgg. verhielten sich wie folgt:

Mol.-Prozente		F.	Umwandlungspunkt
100 $C_6H_4Br_2$	+ 0 $C_6H_4Cl_2$. . .	89°	8,5°
75 "	+ 25 " . . .	80,1°	17,5°
50 "	+ 50 " . . .	70°	23,5°
25 "	+ 75 " . . .	62°	31,5°
0 "	+ 100 " . . .	53°	39,5°

Aus dem Verlauf der im Original wiedergegebenen Schmelz- u. Umwandlungskurven folgt, daß die festen Legg. zwei Reihen von Mischkristallen bilden, und zwar sowohl im α - wie im β -Zustande je eine kontinuierliche Reihe. Die Umwandlungspunkte für die Gemische berechnen sich als das arithmetische Mittel der Umwandlungspunkte für die Komponenten (KÜSTERsche Regel). — 2. *Gemische von α -Naphthol und p-Toluidin*. Der schon von PHILIP (J. Chem. Soc. London 83. 831; C. 1903. II. 6. 413) bestimmte Verlauf der dreiteiligen Schmelzpunktcurve konnte bestätigt werden. Es wurden die Schmelz- und Umwandlungspunkte folgender Gemische bestimmt:

Mol.-Prozente		F.	Umwandlungspunkt
100 α -Naphthol	+ 0 p-Toluidin . . .	94°	48,5°
75 "	+ 25 " . . .	75,2°	48,5°
60 "	+ 40 " . . .	50,2°	31,5°
50 "	+ 50 " . . .	53,7°	10,5°
40 "	+ 60 " . . .	52°	9,5°
25 "	+ 75 " . . .	39°	12,5°
19 "	+ 81 " . . .	30,3°	11,5°
0 "	+ 100 " . . .	45°	22°

Der eigenartige Verlauf der im Original wiedergegebenen, ebenfalls dreiteiligen Umwandlungskurve ließe sich etwa durch das Auftreten von festen Legg. erklären.

C. 1. α -(anti)Anisaldoxim, F. 63° (vgl. BECKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3043; C. 1904. II. 1214; BECK, Z. f. physik. Ch. 48. 674; C. 1904. II. 679). Umwandlungspunkt bei 20°. F. nach dem Vers. wieder bei 63°. — 2. α_1 -(anti)Anisaldoxim, F. 45°. Da sich dieses beim langsamen Erwärmen in die höher schmelzende Form umlagert, so konnte der Umwandlungspunkt nur durch plötzliches Abkühlen der Schmelze in Bädern von bestimmter Temperatur bestimmt werden. Er liegt zwischen 12° und 13°, also erheblich tiefer als der des α -Oxims. Es folgt daraus, daß hier zwei Stoffe vorliegen, die nicht nur ihren besonderen F., sondern aus tieferen Gründen auch verschiedene Umwandlungspunkte aufweisen, welche letztere möglicherweise durch die Existenz je einer weiteren Modifikation bedingt sind, die mit den bekannten Formen nicht identisch ist. F. nach dem Vers. wieder bei 45°. Vers. mit dem Dilatometer schlugen ziemlich fehl. — 3. α -Benzaldoxim, F. 33°. Umwandlungspunkt bei -25° bis -30°. Bei plötzlicher Abkühlung von Zimmertemperatur auf -78° trat jedoch keine Lösung ein. Dies geschah erst beim schnellen Erwärmen auf +17°, worauf nach einigen Minuten wieder vollständiger Beschlag auftrat, was wohl eine Folge der auf ein Minimum herabgedrückten Umwandlungsgeschwindigkeit ist. — 4. α_1 -Benzaldoxim, F. +5°. Selbst bei -80° konnte noch keine Lösung des Beschlages beobachtet werden, so daß hier anscheinend analoge Beziehungen wie bei den Anisaldoximen bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3870-77. 24/11. [31/10.] 1906. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. der Univ.)

HAHN.

Adam Rakowski, *Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung*. Vf. leitet die

allgemeinen Gleichungen für die Kinetik von Folgereaktionen verschiedener Schemata erster Ordnung ab. Die rein mathematischen Ableitungen lassen sich nicht kurz wiedergeben. Er gelangt zu so komplizierten Gleichungen, daß deren Anwendung auf Versuche unmöglich ist. Analoge, auf direktem Wege unlösbare Gleichungen erhält man für die Kinetik aller verwickelteren Rkk. (Z. f. physik. Ch. 57. 321 bis 340. 11/12. [Juli.] 1906. Moskau. Chem. Lab. des Finanzministeriums.) BRILL.

Hans Hoppel, Zur Theorie und Prüfung der Zustandsgleichung. Die VAN DER WAALSsche Gleichung gilt für mehratomige Gase nicht, selbst wenn man eine andere Volumenkorrektur einführt. Die monatomen Substanzen, Hg und die Edelgase korrespondieren miteinander (cf. Ann. der Physik [4] 13. 340; C. 1904. I. 705). Vf. untersucht, ob die VAN DER WAALSsche Gleichung in der BOLTMANNschen Form auf die monatomen Gase anwendbar ist. Die Gleichung lautet für nicht zu kleine Volumina:

$$p = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v} \right)^3 \right] - \frac{a}{v^2}.$$

α_1 ist gleich $\frac{5}{6}$, wie man auf fünf verschiedenen Wegen gefunden hat, während der Wert von α_2 noch unsicher ist. Vf. sucht den Wert auf einfacherem Wege als VAN LAAR und BOLTMANN abzuleiten, doch läßt sich auch seine Methode nicht kurz wiedergeben. α_2 berechnet sich zu 0,288 (BOLTMANN 0,287) oder vorsichtiger zwischen 0,21 und 0,35. B , b und a sind individuelle Konstanten, die für Argon, Kr und Xe aus den Molekulargewichten, sowie den Werten für die kritischen Daten ermittelt werden. R ist $= \frac{83,12}{\text{Molgew.}} 10^6$, b ($= \frac{\text{ccm}}{g}$) für Argon 1,200,

für Kr 0,764, für Xe 0,633, a ($= \frac{\text{cm}^6}{g \text{ sec}^2}$) für Argon, $10,00 \times 10^6$, für Kr $4,24 \times 10^6$, für Xe $3,07 \times 10^6$, v_{krit} ($= \frac{\text{ccm}}{g}$) für Argon 2,140, für Kr 1,360, für Xe 1,126. RAMSAY und TRAVERS haben für die 3 Gase einen Teil der p - v -Isotherme bei 11 und 237° bestimmt. Die beobachteten und die vom Vf. nach obiger Formel und mit obigen Konstanten berechneten Isothermen stimmen befriedigend überein. Die Gase korrespondieren also miteinander. Die reduzierten Temperaturen der Messungen von RAMSAY und TRAVERS liegen zwischen 3,3 und 1, die reduzierten Volumina zwischen 4,8 und 1,6. Die Abweichungen vom BOYLE-MARIOTTschen Gesetzes sind zum Teil erheblich, zum Teil gering, aber nur weil zwei Korrek-

tionsgrößen sich aufheben. Der Wert von $\frac{T_{\text{krit}}}{p_{\text{krit}}} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{krit}}$, der nach der VAN

DER WAALS-BOLTMANNschen Formel 5,17 sein müßte, ist für Argon 5,42, für Kr 5,53, während er für die mit Ä. korrespondierenden Stoffe bis 7 steigt. Bis zum reduzierten Druck 0,25 läßt die Formel die Dampfspannungen richtig berechnen.

Die Verdampfungswärme des Argons bei $T = 85^\circ$ berechnet sich zu 38,1 cal., das spez. Volumen des fl. Argons zu 0,707; letzterer Wert stimmt mit den vorliegenden Beobachtungen gut. Für Kr ergibt sich per analogiam 0,73. Die VAN DER WAALS-BOLTMANNsche Formel scheint also bis zur reduzierten Temperatur von ca. 0,55 auch für die fl. Edelgase zu gelten. Im fl. Zustand macht der von den Molekülen der Edelgase eingenommene Raum $\frac{b}{4}$ einen beträchtlichen Teil des gesamten Vo-

lumens aus. Aus dem Brechungsexponent läßt sich $\frac{b}{4}$ nicht berechnen. Auf fl. Hg von 0° läßt sich die VAN DER WAALS-BOLTMANNsche Formel in ihren Folgerungen nicht anwenden.

Schließlich behandelt der Vf. die Zustandsgleichung für mehratomige Substanzen. Eine Gleichung wird aufgestellt, die das Verhalten der Äthergruppe in einem gewissen Intervall darstellt. Zeichnet man die p - t -Kurven für die monatome Gruppe, für Fluorbenzol, Eg. und A., so liegen die Kurven in obiger Reihenfolge übereinander. Die Assoziation drückt also den Dampfdruck herab. (Ann. der Physik [4] 21. 342—80. 8/11. [28/8.] 1906. Tübingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

T. Brailford Robertson, *Bemerkung über eine Ausdehnung der theoretischen Anwendbarkeit des Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetzes*. Man nimmt gewöhnlich an, daß das Massenwirkungsgesetz nur für solche Systeme angewendet werden kann, für welche die Gasegesetze $p \cdot v = RT$ gelten. Doch läßt sich durch eine einfache mathematische Überlegung zeigen, daß es auch für Systeme gilt, für die eine Gleichung $p(v - d) = RT$ besteht, wenn d eine Konstante ist; denn es ist $d \cdot v = d(v - d)$. Nach OSTWALD, BREDIG u. NOYES (Z. f. physik. Ch. 2. 280; 4. 444; 5. 53; C. 88. 847; 90. I. 69. 660) ist für viele Lösungen die Gleichung $p(v - d) = RT$ richtiger als die einfache, mithin muß für diese das Massenwirkungsgesetz ebenso Gültigkeit besitzen wie für die idealen verdünnten Legg. (The Journ. of Physical Chem. 10. 521—23. Oktober 1906. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab. of the Univ. of California.) SACKUR.

Oct. Dony, *Zwei Jahre elektrochemischer Fortschritte*. Bericht über die Fortschritte der theoretischen u. technischen Elektrochemie in den Jahren 1904—1905. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 329—41. 4/11. 355—59. 18/11. 1906.) SACKUR.

B. Kaniewski, *Untersuchung des trockenen Elementes von Hellesen*. Das Element von HELLESEN, das nach dem Schema desjenigen von LECLANCHÉ: $\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2 | \text{C}$ zusammengesetzt ist, unterscheidet sich von demselben dadurch, daß durch Zusatz von Gelatine die wss. Leg. von NH_4Cl gelatiniert wurde. Messungen des Vfs. ergaben, daß der Temperaturkoeffizient dieses Elementes im allgemeinen sehr gering ist, er beträgt nämlich: $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_{45} = 0$ und $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_{75} = +0,0001 \text{ V}$. Seine Kapazität steigt bedeutend sowohl mit steigender Temperatur wie mit Abnahme der Stärke des Entladungstromes. Eine Regeneration des Elementes nach weitgehender Entladung desselben findet statt, ist aber unvorteilhaft. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. Phys. Teil. 283—88. 1/12. 1906. Petersburg. Artillerie-Akad.) V. ZAWIDZKI.

John Langley Sammis, *Über die Beziehung zwischen chemischer Aktivität und elektrolytischem Leitvermögen*. Nach ARRHENIUS u. OSTWALD sind Reaktionsfähigkeit und Leitvermögen einander stets proportional. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist es, den Geltungsbereich dieser Regel festzustellen u. einzuschränken. Zunächst wurde die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrsucker in Gemischen von Eisessig und Wasser und Eisessig und W. + Bzl. (cf. LINCOLN, The Journ. of Physical Chem. 8. 248; C. 1904. II. 170) bei 25° untersucht. Obwohl das Leitvermögen der letzteren Leg. im Verhältnis 1:4,8 kleiner ist als das der ersten, ist die Inversionsgeschwindigkeit fast die gleiche. Vers. über die Auflösung von Magnesium in Gemischen von W., Bzl. und Eisessig zeigten zwar eine gewisse Parallelität, aber durchaus keine Proportionalität zwischen Leitvermögen u. Reaktionsgeschwindigkeit; dasselbe ergab sich für die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Mischungen von Salpetersäure und Aceton (cf. OSTWALD, J. f. pr. Chem. 136. 460. 1883), ferner in Mischungen von Salzsäure in Aceton und Benzol.

KAHLENBERG hat festgestellt (The Journ. of Physical Chem. 6. 1; C. 1902. I. 1039), daß Metallausscheidungen in Legg. organischer Metallsalze eintreten können,

auch wenn die Lsgg. den elektrischen Strom nicht besser leiten als die reinen Lösungsmittel. Diese Verss. wurden bestätigt und fortgesetzt. Aus einer Lsg. von *Cu-Oleat* in *Amylnitrat* (Leitfähigkeit $2,6 \cdot 10^{-7}$) wurde das Cu in 2 Stunden auf dem Wasserbade ausgefällt durch Pb, Cd u. Bi, dagegen nicht durch Ag, Sb, Mg, Co, Al, Sn, Fe; in *Kresol* ($3\frac{1}{2}$ Stunde, 100°) trat Ausfällung durch Zn, Cd u. Pb ein, Na dagegen ging nicht in Lsg.; in *Schneefelkohlenstoff* wurde das Cu durch kein einziges Metall ausgefällt, selbst nicht in einem geschlossenen Rohr bei 100° . Derartige Verss. wurden auch in einer Reihe anderer Lösungsmittel mit wechselndem Ergebnis vorgenommen; die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Der Zusatz von W. begünstigt die Ausfällung des Cu durch Mg, Cd, Zn. Wurde an Stelle des Cu-Oleats das *Oleat* von *Mn*, *Cr*, *Ni*, *Co*, *Fe* oder *Cd* verwendet, so wurde nur durch Blei eine merkliche Fällung des betr. Metalles erzielt. Dieselbe Fähigkeit besitzt das Blei in Lsgg. von *Cu-Palmitat* und *Capronat* und in geschmolzenem Cu-Oleat. In 69 Lösungsmitteln trat die Ausfällung des Cu aus seinem Oleat ein, und in 14 unterblieb sie. Dies zeigt deutlich, daß die Natur des Lösungsmittels einen wesentlichen Einfluß auf die Vorgänge in der Lsg. hat. Zur Ausfällung des Cu ist eine gewisse Minimalkonzentration desselben notwendig; diese ist abhängig von der Temperatur, dem Lösungsmittel und dem fällenden Metall; die Ausfällungsgeschwindigkeit wird durch die Anwesenheit indifferenten Stoffe häufig beschleunigt. Werden zur Ausfällung des Cu nicht reines Blei, sondern Legierungen des Pb mit anderen Metallen verwandt, so hört die fällende Wrkg., je nach der Natur des Zusatzes, bei verschiedenem Prozentgehalt auf. Die Legierungen sind also nicht als verdünnte Lsgg. von Blei mit anderen Metallen, sondern als Verbb. aufzufassen. Alle Verss. führen übereinstimmend zu dem Schluß, daß in Lsgg. Leitfähigkeit und chemische Aktivität nicht im Verhältnis von Ursache u. Wrkg. stehen, und daß die Lsgg. als Verbb. zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff anzusehen sind. (The Journ. of Physical Chem. 10. 593—625. Nov. [Juni.] 1906. Lab. Phys. Chem. Univ. of Wisconsin. Madison.) SACKUR.

Sidney Young, *Über den Dampfdruck einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur*. KOHNSTAMM hat in einer kritischen Abhandlung über die Gültigkeit der Zustandsgleichung (Journal de Chimie Physique 3. 665; C. 1906. I. 303) sich dahin geäußert, daß das Gesetz, der Dampfdruck einer Fl. sei lediglich von der Temperatur abhängig ($p = c$) nur in einem Falle, und zwar für *Isopentan* von YOUNG genau bestätigt worden sei. Vf. legt dagegen mit Hilfe seiner umfangreichen Messungen an 31 Fl., die schon in den Phil. Trans. in den Jahren 1886—92 veröffentlicht sind, dar, daß das fragliche Gesetz bis in die unmittelbare Nähe des kritischen Punktes hinauf gilt, wenn die Substanzen völlig rein und besonders luftfrei sind. Die durch etwaige Versuchsfehler oder Zersetzungen hervorgerufenen Abweichungen werden eingehend diskutiert. Die Veränderlichkeit des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur kann immer als ein Beweis dafür angesehen werden, daß das System nicht völlig einheitlich ist. (Journal de Chimie Physique 4. 425—75. 20/10. [Jan.] 1906. Trinity. College Dublin.) SACKUR.

F. Alefeld, *Eine neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung*. Eine Harz-(Kolophonium)-Lsg., auf eine Glasplatte dünn aufgestrichen, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei 100° getrocknet, unter einem Negativ in direktem Sonnenlicht $\frac{1}{2}$ Stunde lang belichtet, zeigt bei darauffolgendem stärkeren Erwärmen die positive Kopie des Negativs scharf und deutlich plastisch hervortretend. Diese Erscheinung wird ausschließlich durch Licht hervorgerufen. Wärmestrahlen sind ohne Wirkung, die Reihenfolge der Strahlen ihrer Wrkg. nach ist blau, gelb, rot. Das Licht bewirkt eine Diffusion der gelösten Stoffe von den nicht belichteten nach den belichteten

Stellen hin. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 364—66. Nov. [22/10.] 1906.)

SACKUR.

Max Trautz, Über photochemische Versögerung und Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionen. Es ist sehr wohl möglich, daß die Geschwindigkeiten zweier zu einem Gleichgewicht führenden inversen Rkk. durch Licht verschieden stark beschleunigt oder auch verzögert werden können; daß beide Rkk. beschleunigt werden, trifft nach Versa. von F. Thomas bei der Zers. von 3% ig. H_2O_2 ein, daß beide verzögert werden, dagegen bei der Oxydation von *Natriumsulfid* durch Sauerstoff. Zieht man in Betracht, daß Luminescenz und Lichtempfindlichkeit häufig zusammen vorkommen (TRAUTZ, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 169), so ergibt sich, daß in vielen Fällen eine Rk. für Strahlen lichtempfindlich ist, die sie selbst erzeugt. In Übereinstimmung hiermit wurde gefunden, daß die Oxydation von alkal. *Pyrogallol*, die mit heller Lichterscheinung von roter Farbe verknüpft ist, rotempfindlich ist.

Der Temperaturkoeffizient einer photochemischen Rk. ist nicht viel kleiner als der der gewöhnlichen Thermorkk. Ob seine Abhängigkeit von der Temperatur dieselbe ist wie die der Thermoreaktionskoeffizienten, läßt sich noch nicht entscheiden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 351—59. Nov. [12/10.] 1906. Freiburg i. B. Philos. Abt. d. Chem. Lab.)

SACKUR.

L. Kordysch, Über Bandenspektren. Vf. entwickelt an der Hand eines reichhaltigen Beobachtungsmaterials anderer Forscher die Ansicht, daß Bandenspektren dann auftreten, wenn die Molekeln der Elemente und Verbb. in einzelne Atome zu zerfallen beginnen. Die Linienspektren sollen dagegen den Zustand eines vollständigeren Zerfalls jener Molekeln in unabhängige Atome charakterisieren. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. Phys. Teil. 96—119.)

V. ZAWIDZKI.

Willy Beckmann, Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens. Da der Lichtbogen nicht gleichmäßige Temperatur besitzt, so werden die verschiedenen Teile des Bogens, wie es schon LOCKYER gezeigt hat, auch verschiedenen Spektren entwerfen. Die positive Kohle ist etwa 1000° heißer als die negative, mithin muß das Spektrum auch von der Stromrichtung abhängen. Je nachdem beide Kohlen oder nur eine, die untere oder die obere, mit dem zu untersuchenden Metallsalz gefüllt sind, und je nachdem der Strom nach oben oder nach unten geht, sind 12 verschiedene Möglichkeiten zu unterscheiden. Jede einzelne derselben wurde für den Kohlebogen allein, wie für die Spektren von *Calcium*, *Kalium*, *Natrium*, *Mangan* und *Kupfer* verifiziert. Die Spektren wurden mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius um 20000 Linien pro Zoll photographiert. Die Ergebnisse sind folgende: Die Unterschiede, welche bei den Bogenspektren zwischen Kern u. Hüllen auftreten, erklären sich durch die Änderung der Temperatur und der Dichte der Dämpfe. Der Bogen leitet nicht elektrolytisch. Die in der Nähe der Elektroden vorhandenen Differenzen werden ebenfalls durch den Temperaturunterschied zwischen den beiden Kohlen und die hierdurch bedingte Konvektion, Destillation u. Diffusion des Dampfes erklärt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie 4. 335—49. Nov. 1906. Bonn. Phys. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Ernst Müller, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in Lösungen. Vf. untersucht wss. Lsgg. anorganischer Salze mit dem KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometer. Von zwei gleichintensiven und gleichgefärbten Lichtstrahlen durchsetzt der eine ein Rohr mit Lsg., der andere ein gleichlanges Rohr mit Lösungs-

mittel. Durch Vertauschen der Röhren werden alle Fehler eliminiert. Der Vf. arbeitet mit homogenem Licht (Heliumröhre, Wasserstoffröhre und Quecksilberlampe). Die Absorptionsröhren mit Fl. werden elektrisch geheizt. Die Konzentration der untersuchten Legg. (CuSO_4 , NiSO_4 , K_2CrO_4 , CuCl_2) wird meist aus der D. berechnet. Das Temperaturgebiet ist $17-70^\circ$. Die berechneten Extinktionskoeffizienten sind in der zweiten Dezimale noch richtig; sie steigen durchweg mit steigender Temperatur; von der Schichtdicke sind sie stets unabhängig, sowohl für klare wie für trübe Legg. GRÜNBAUM hatte (Ann. der Physik [4] 12. 1004; G. 1904. I. 7.) in vielen Fällen für kleinere Schichtdicken größere Extinktionskoeffizienten gefunden. Bei Cu- und Ni-Salzen sind die Folgerungen, die man aus der Dissoziationstheorie über die Farbe der Legg. gezogen hat, erfüllt. Vf. untersucht, ob die Dissoziationstheorie hinreicht, die Farbänderungen zu erklären. Der molekulare Extinktionskoeffizient muß, wenn das Lösungsmittel weder auf die Ionen, noch auf das Molekül einwirkt, eine lineare Funktion des Dissoziationsgrades sein. Für CuCl_2 nehmen indessen die molekularen Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Verdünnung für kurze Wellen stark, für längere Wellen etwas ab. Neben dem Einfluß der Dissoziation macht sich also noch ein anderer Einfluß, der der Hydratation geltend. Für CuSO_4 ist der molekulare Extinktionskoeffizient von der Konzentration unabhängig; für unendlich verd. Legg. von CuCl_2 u. CuSO_4 ist er gleich. Bei CuSO_4 -Legg. ist der Extinktionskoeffizient eine lineare Funktion der Temperatur, bei CuCl_2 ändert sich der Extinktionskoeffizient um so stärker mit der Temperatur, je inkonstanter der molekulare Extinktionskoeffizient ist. Blaue CuCl_2 -Legg. werden beim Erwärmen grün. Doch ist das durch Erwärmung erzeugte Grün ein anderes als das durch Konzentrieren erzeugte. Die Faktoren, Dissoziation und Hydratation oder Komplexbildung, wirken also bei beiden Vorgängen in verschiedenem Maße zusammen. (Ann. der Physik [4] 21. 515—34. 20/11. 1906. [13/8.] Heidelberg. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Robert Alexander Houstoun, *Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption des Lichtes in isotropen Körpern*. Der Vf. untersucht Didymglas, Uranglas, Goldrubinglas, Kobaltglas, Kupferüberfangglas, Kalimanganglas, ferner Legg. von Chlordidym, Chlorkobalt, Fuchsin; Malachitgrün und Chlorophyll bei verschiedenen Temperaturen. Die Gläser werden auf $300-500^\circ$ erhitzt, die Legg. auf 80° . Vf. verwendet ein KÖNIG-MARTENSsches Photometer sowie ein Spektroskop. Eine Wrkg. des Druckes auf Gläser kann mit den verwendeten Mitteln nicht konstatiert werden. Wahrscheinlich verändert sich im sichtbaren Spektrum beim Erhitzen die Anzahl der Elektronen mit Eigenschwingungen pro Masseneinheit. Jedenfalls reicht die Volumenvergrößerung nicht aus, die Änderungen der Absorption zu erklären. Die einfache Dispersionstheorie wird durch das Heranziehen der wechselseitigen Kräfte der Elektronen erweitert. (Ann. der Physik [4] 21. 535—73. 20/11. [19/9.] 1906. Göttingen. Physikal. Institut der Universität.) W. A. ROTH-Greifswald.

Hermann J. Reiff, *Die Demonstration des Boyle-Mariotteschen Gesetzes*. Mit einem beweglichen Quecksilbergefäß ist ein Capillarrohr verbunden, in dem eine Luftsäule von $\frac{1}{4}$ der Länge des Barometerstandes abgesperrt wird. Das Quecksilbergefäß und eine leichte Tafel, die hinter dem Capillarrohr steht, hängen an den Enden eines einfachen Flaschensuges. Wird das Quecksilbergefäß um einen ganzen Barometerstand gehoben, so sinkt die Tafel um $\frac{1}{4}$ der Höhe und das Ende des Quecksilberfadens in den Capillaren zeichnet eine gleichseitige Hyperbel auf ($p \cdot v = \text{Konst.}$). (Physikalische Ztschr. 7. 803—4. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 526—27. 30/10. [18/9*]. 1906. Wetzlar-Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Erich Ladenburg und Erich Lehmann, Über Versuche mit hochprozentigem Ozon. Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 125; s. C. 1906. I. 172, sowie nach Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 20. s. C. 1906. I. 886. Gasförmiges Ozon zeigt bei höherer Konzentration neben den bekannten Streifen eine starke Absorption des Rot, die bei zunehmender Konzentration wächst und nach der Seite der kürzeren Wellen vorrückt. Im Ultraviolett werden zwölf Streifen gemessen, deren äußerster bei $356,6 \mu\mu$ liegt, im Ultrarot werden einige neue Streifen gemessen. Fünf Streifen eines neuen Gases werden gefunden. Die Best. der D. dieses Gases mit viel Ozon führt zu Werten zwischen 1,74 und 1,84 (im Mittel 1,774 statt 1,661 für reines Ozon). (Ann. der Physik [4] 21. 305—18. 8/11. [30/7.] 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Weinberg, Über die innere Reibung des Eises. In seiner außerordentlich ausführlichen Unters. gibt Vf. zunächst eine kritische Übersicht der bis jetzt angewandten Methoden zur Best. des Koeffizienten der inneren Reibung η fester Körper und gelangt dabei zu dem Schlusse, daß wir gegenwärtig nur die Größenordnung dieses Koeffizienten kennen. Weiter berichtet er über eigene Messungen des Reibungskoeffizienten des Eises, die er nach der Methode der Torsion von Zylindern ausgeführt hatte. Diese Messungen hatten vor allem ergeben, daß der Reibungskoeffizient des Eises η sowohl von der Temperatur Θ , wie auch von der Scherungsgeschwindigkeit α' abhängig ist. Für Newaais ließen sich die Messungen annähernd ($\pm 16\%$) durch folgende Formel:

$$\eta = 0,95 \left(1,13 - \frac{0,54}{\Theta} \right)^{-\Theta} \cdot 10^{12} \cdot g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1} + \frac{5,6 \cdot 10^8 \cdot g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-2}}{\alpha' \cdot sec^{-1}}$$

ausdrücken. Die Gestalt dieser Formel gestattet, auf das Eis die Relaxationstheorie von SCHWEDOW anzuwenden, laut deren $\eta = NT + \frac{N\lambda}{\alpha'}$ ist, wobei N den Scherungsmodul, T die Relaxationszeit und λ die Elastizitätsgrenze bedeutet. Für Newaais findet Vf. $N = 1,0 (1 - 0,13 \Theta) \cdot 10^{10} \cdot g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-2}$, und hiermit $T = 950 \text{ sec.}$ und $\lambda = 5,6 \cdot 19^{-5}$.

Für granuliertes Gletschereis des Hintereisferners in Tirol erhielt Vf. annähernd ($\pm 27\%$):

$$\eta = 0,38 \left(1,32 - \frac{0,65}{\Theta} \right)^{-\Theta} \cdot 10^{12} + \frac{0,9 \cdot 10^8}{\alpha'} \\ N = 0,8 (1 - 0,65 \Theta) \cdot 10^{10}; T = 480 \text{ sec.}; \lambda = 1 \cdot 10^{-5}.$$

Indem Vf. die eigene Bewegung der Gletscher als langsame Bewegung einer zähen Fl. in einem Kanal betrachtet, berechnet er aus den Beobachtungen der Geschwindigkeit des Hintereisferners für den Reibungskoeffizienten seines Eises den Wert $\eta = (1,67 \pm 0,95) \cdot 10^{12}$, welcher mit dem experimentell ermittelten $\eta = (1,74 \pm 1,10) \cdot 10^{12}$ genügend übereinstimmt.

Wegen der Einzelheiten der Messungen, sowie der thermodynamischen Ableitungen und Betrachtungen vergleiche man das Original selbst. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. Phys. Teil. 186—224. 250—81. 289—328. 329—64. 25/12. 1906.)

V. ZAWIDZKI.

E. Brimer, Kompressibilität von Gasgemischen, die miteinander unter Bildung von festen oder flüssigen Stoffen reagieren können. Dampfdrucke und kritische Konstanten der Gase Chlorwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Der Vf.

hat in früheren Arbeiten das Gleichgewicht eines festen Stoffes mit seinem sich dissoziierenden Dampfe auf Grund des Massenwirkungsgesetzes studiert (Journal de Chimie Physique 4. 267; C. 1906. II. 196. 392. 655). Er untersucht nunmehr Systeme, deren Druck so gering ist, daß keine Kondensation zu festem oder fl. Stoff eintritt. Aus der Kompressibilität des Gasgemisches und aus der der einzelnen Gase kann dann gefolgert werden, ob auch im Gassustande zusammengesetzte Molekeln existieren. Nach dieser Methode hatte schon ISAMBERT die Abwesenheit von Molekeln NH_4HS in der Mischung $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ gefolgert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 93. 731; 94. 958; 95. 1355; C. 83. 82). Zunächst wurde für PH_3 und HCl und für ein äquimolekulares Gemenge dieser Gase das Produkt p. v. für verschiedene Drucke von 1–80 Atm. und Temperaturen zwischen 24,6 und 54,4° bestimmt, ferner die Dampfdrucke von PH_3 , HCl u. PH_4Cl bei Temperaturen von 25–50°. Die kritischen Werte sind für PH_3 51,3° u. 64,5 Atm., für HCl 51,8° und 83,6 Atm., für PH_4Cl 49,1° u. 72,7 Atm.; die Unsicherheiten betrugen $\pm 0,2^\circ$ und $\pm 0,4$ Atm. Vergleicht man die Kompressibilitäten der Komponenten und des Gemenges, so zeigt sich, daß die des letzteren immer zwischen den Werten liegen, die den einzelnen Gasen zukommen; da ferner der Partialdruck von PH_4Cl bei Steigerung des äußeren Druckes von 1 auf 50 Atm. auf das 2500-fache steigen müßte, so können im Gasgemenge keine erheblichen Mengen der zusammengesetzten Molekel existieren. Dasselbe ergibt sich für ein Gemenge von NH_3 und CO_2 , auch *Ammoniumcarbamat* ist daher im Dampfzustande nicht beständig.

Die B. von festem $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$ aus gasförmigem CO_2 und NH_3 scheint in zwei Stufen vor sich zu gehen; 1. die B. der gasförmigen Verb., 2. Kondensation derselben. Wegen dieser Unsymmetrie ist es zu erwarten, daß die B. des festen Stoffes und seine Verdampfung nicht gleich schnell erfolgen. Tatsächlich wurde auch beobachtet, daß die erstere viel schneller eintritt als die letztere. Da die Rk.-Wärme der gasförmigen Prodd. ihrer geringen Affinität entsprechend wahrscheinlich sehr gering ist, so wird die gesamte Wärmetönung der Rk. nahe gleich der Verdampfungswärme des festen Stoffes sein. Daher ist zu erwarten, daß für alle diese Rkk. ein der TROUTONschen Regel entsprechendes Gesetz gilt, $\frac{Q}{T} = \text{konst.}$, wenn T die Temperatur bedeutet, bei der der Dissoziationsdruck Atmosphärendruck erreicht. Nach DE FORCRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 879; C. 1901. I. 1032) ist diese Konstante für Dissoziationen fester Stoffe (z. B. CaCO_3) = 32. Ist n die Anzahl der Gasmolekeln, die bei der Dissoziation entstehen, so muß $\frac{Q}{nT} = k$ sein. Die Richtigkeit dieser Regel zeigt die folgende Tabelle:

Substanz	Q cal.	T	n	k
NH_4HS	22400	305,5	2	36
PH_4Cl	16400	253	2	33
$\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$	39000	333	3	34
NH_4Cl	42600	613	2	34

Für SO_2 wurden in Übereinstimmung mit älteren Autoren die kritischen Werte 157,2° und 77,95 Atm. gefunden. (Journal de Chimie Physique 4. 476–85. 20/11. [Oktober] 1906. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

M. G. Levi und F. Ageno, *Elektrolytische Oxydationen in Gegenwart von Fluorionen*. Katalytische Beeinflussung von elektrolytischen Prozessen durch bestimmte Ionen sind mehrfach bekannt. Speziell ist die B. von Persulfat in Ggw. von F^- öfter untersucht worden, doch sind die Meinungen über den Mechanismus der Rk.

geteilt (Oxydation oder Polymerisation des Anions?). Die Vf. studieren andere Rkk. und veröffentlichen hier ihre Resultate mit Chromsalzen und mit Sulfiten. Sie arbeiten in Gefäßen aus Pt oder paraffiniertem Glase, als Diaphragmen halten sich PUCKALL-Zellen einige Zeit in Ggw. von Fluorwasserstoffsäure.

Die Oxydation von Cr-Salzen wird meist in schwefelsaurer Lsg. mit Pb-Elektroden durchgeführt, wobei das PbO_2 chemisch wie katalytisch wirkt, und Cl^- -Ionen die Oxydation katalytisch begünstigen. Mit vollkommen Pb-freien, glatten Pt-Elektroden in Abwesenheit von HF findet keine Oxydation statt. Mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -n. HF in schwefelsaurer Lsg. hat man bei 50—60° an glatten Pt-Elektroden ca. 50% Ausbeute an CrO_3 , an plattinierten Elektroden steigt die Ausbeute bis auf 75—80%. Verringerung der anodischen Stromdichte erhöht die Ausbeute.

Aus Sulfit bildet sich Dithionat in Abwesenheit von S. bei Anlegung eines höheren Potentials, als sur B. von Sulfat nötig ist. Wenn der Einfluß der F^- -Ionen in der Erhöhung des Anodenpotentials besteht, muß die Dithionatausbeute durch den Zusatz steigen. Das ist in der Tat der Fall. An plattinierten Elektroden erhält man mit und ohne Fluorid kein Dithionat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 549—55. [4/11]. 1906. Padua. Institut für allgemeine Chemie der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. H. Campbell, *Der Einfluß der Chloralkalilösungen auf Doppelsilicate des Calciums und Aluminiums*. Zwei aus $CaCl_2$, $AlCl_3$ und Na-Silicat hergestellte, mit W. gründlich gewaschene Doppelsilicate wurden mit Lsgg. von NaCl, KCl, LiCl und NH_4Cl behandelt und die in Lsg. gehenden Ca-Mengen titrimetrisch bestimmt. Auch $MgCl_2$ wirkte ein, doch ließen sich die in Lsg. gehenden Ca-Mengen nicht bestimmen. Trocknen der Präparate bei 100° verminderte die Reaktionsfähigkeit erheblich. Das Verhältnis der in Lsg. gehenden Ca-Mengen zu den in den zwei Präparaten enthaltenen war annähernd, aber nicht völlig gleich. Die Reaktionsflüssigkeiten wirkten bei 32,5° stärker als bei 25°, doch wurde die verdrängte Ca-Menge nicht erheblich erhöht. Eine Proportionalität zwischen der Konzentration der verdrängenden Salzlsgg. und der verdrängten Ca-Menge bestand nur bei Konzentrationen, die erheblich unter dem Maximum lagen. Bei geringen Konzentrationen ordnen sich die verdrängenden Salze nach ihrer Wirksamkeit in die aufsteigende Reihe LiCl, NaCl, KCl und NH_4Cl . (Landw. Vera.-Stat. 65. 247—52. 8/11. [Aug.] 1906. Breslau.)

MACH.

O. Angelucci, *Synthese des Ammoniumcarbonats aus Acetylen und Stickoxyd bei hoher Temperatur*. Bekanntlich entsteht *Blausäure* nach der Gleichung $C_2H_2 + N_2 = 2HCN$ sowohl durch verlängerte Einw. von elektrischen Funken wie durch Explosion. Vf. versuchte, den N durch NO zu ersetzen, wobei er ein Rohr, wie es zur Wägung des durch Reduktion von FEHLINGScher Lsg. erhaltenen CuO dient, benutzte. Über einem Asbestpfropfen befand sich eine Schicht von etwa 3 mm Platinschwamm; in einer Entfernung von etwa $\frac{1}{2}$ cm trat das Gas ein, und die Anordnung des App. war derart, daß, wie beim DEVILLESchen Rohr, die Temperatur etwa 2 cm unterhalb des Platinschwammes weit unter 100° lag, während der Platinschwamm sich auf etwa 800° erhitze. Vf. verfuhr in der Weise, daß nach Vertreiben der Luft aus dem App. zunächst das den Platinschwamm enthaltende Rohr auf 400° erhitzt u. dann zugleich mit dem Acetylen unter weiterem Erhitzen das Gemisch von O und N eingeleitet wurde. Dabei traten je nach den angewandten Mengenverhältnissen der Gase folgende Rkk. ein:

1. $C_2H_2 + O_2 + N_2 = 2CO + H_2 + N_2$,
2. $C_2H_2 + 2O_2 + 2N_2 = CO_2 + CO + H_2O + 2N_2$,
3. $2C_2H_2 + 5O_2 + 5N_2 = 4CO_2 + 2H_2O + 5N_2$,

Stickoxyde u. Ammoniak ließen sich nicht nachweisen, dagegen ganz geringe Mengen von Blausäure. Bei Einw. von aus HNO_3 + Cu entwickeltem NO auf Acetylen ließ sich neben W, CO, N und kleinen Mengen HCN reichliche B. von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ beobachten. Auf 1 Volumen C_2H_2 kommen 3 Vol. NO, so daß die Rk. dem Schema: $5\text{C}_2\text{H}_2 + 14\text{NO} = 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO} + 6\text{N}$, entsprechen dürfte. Bei Ersatz des Acetylens durch Leuchtgas entstanden nur ganz geringe Mengen von NH_3 u. wären noch die Bedingungen festzulegen, unter denen sich alles NO in NH_3 umwandeln ließe. — Die B. der HCN ist nach den Vers. vom Vf. wohl auf eine direkte Vereinigung der Elemente C + H + N zurückzuführen. (Gas. chim. ital. 36. II. 517—22. 9/11. [6/8.] 1906. Rom. Chem.-Pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

P. Gaubert, *Über die isomorphen Krystalle der Nitrate von Barium und Blei*. Da sich die Flächen eines Krystalles (s. B. der Phthalsäure) mit Färbmitteln verschieden intensiv färben, fragte sich Vf., ob sich dieselben auch isomorphen Substanzen gegenüber abweichend verhalten. Tatsächlich zeigte sich, daß bei aus der Mischung von 500 g Bariumnitrat mit 10 g Bleinitrat durch langsame Verdunstung erhaltenen Krystallen mit der Staarnadel von den Oktaederflächen abgetragene Platten wesentlich mehr Blei enthielten als von den Würfelflächen abgesprengte Stücke. Zu dem gleichen Resultate führte die Mischung von reichlichem Blei- mit wenig Bariumnitrat. Auf dem Unterschied in der chemischen Zus. beruht demnach die Erscheinung, daß bei solchen Mischkrystallen die Pyramiden, welche die Oktaederfläche zur Basis haben, wesentlich stärker doppelbrechend sind, als diejenigen, welche den Würfelflächen entsprechen. Tatsächlich ist ein solcher Krystall eben trotz seiner Durchsichtigkeit und Klarheit nicht homogen, er weist vielmehr die von Komponenten eruptiver Gesteine bekannte Sanduhrstruktur auf, deren Herausbildung also bereits in der ersten Anlage des Krystalles gegeben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 776—77. [19/11. 1906.*]) HAZARD.

F. Haber u. F. Fleischmann, *Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium*. (Vgl. HABER und TOLLOZKO, Z. f. anorg. Ch. 41. 407; C. 1904. II. 1364.) Die Kenntnis der Reaktionsenergie eines Vorgangs wie:



(M = Erdalkalimetall) für irgend ein Erdalkalimetall wird genügen, die der anderen abzuleiten. Die Vff. wählten aus Zweckmäßigkeitsgründen die Rk.:



Die Ausführung der Gleichgewichtsbest. war schwierig, weil alle Kautschukverbindungen wegen des Cl_2 zu vermeiden waren, weil ferner MgCl_2 - MgO -Gemenge Quarz, Porzellan und Glas bei der Erhitzung angriffen. Über die Einzelheiten der apparativen Anordnungen vgl. das Original. Die Geschwindigkeit der Gase betrug 18 cm in der Stunde, die Versuchsdauer mußte daher sehr lang gewählt werden. Cl_2 wurde durch Titration des ausgeschiedenen J, O volumetrisch bestimmt. Es wurden Vers. bei 862, 675, 616 u. 438° gemacht. Als brauchbar erscheinen jedoch nur die Resultate von 675 u. 586°. Mit den Werten von $K_p = p_{\text{Cl}_2} : p_{\text{O}_2}^{1/2} = 0,25$ (675°) und 0,18 (586°) ergibt sich die Wärmetönung Q bei konstantem Druck 630° $Q = -5736$ g cal., nach BERTHELOT bei Zimmertemperatur -7800 g cal. Die Übereinstimmung wird jedoch besser, wenn man beachtet, daß die Wärmetönung mit der Temperatur abnimmt, sie ergibt sich dann (calorimetrisch) zu -5540 g cal. Als Differenz der spezifischen Wärmen der beim Umsatz entstehenden und verschwindenden Stoffe ist 3.7 angenommen. Es wird ferner der Vers. gemacht, durch

eine Gleichung die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur für einen größeren Temperaturbereich anzugeben, doch fehlen z. B. genauere Werte für die spezifischen Wärmen der an der Rk. beteiligten Stoffe. Vorläufig ist festzustellen, daß das Gleichgewicht entsprechend dem Ausdruck:

$$\lg^{10} Kp = -\frac{1950}{T} - 1,87 \lg^{10} T + 7,01$$

gefunden worden ist. (Z. f. anorg. Ch. 51. 336—47. 8/12. [119.] 1906. Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Wilhelm Moldenhauer, *Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium*. I. Sauerstoff und Chlormagnesium. (Vgl. vorstehendes Ref.). Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht und berichtet dann über eigene Verss., die Gleichgewichtslage der Rk. $MgCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons MgO + Cl_2$ experimentell zu ermitteln. Er bediente sich einer etwas einfacheren Anordnung wie HABER u. FLEISCHMANN und benutzte als Versuchsraum eine Porzellanpipette mit Capillarröhren, die er inwendig mit wasserfreiem $MgCl_2$ auskleidete. Die niedrigste Temperatur, bei der noch Einwirkung von O_2 auf $MgCl_2$ bemerkbar ist, liegt bei 350° , bis 500° ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch sehr klein, so daß die Gleichgewichtslage bis 500° nicht erreichbar ist. Als Mittel von 3 Verss. bei 550° wurde die Reaktionsisotherme zu $k = 17,4$, bei $650^\circ = 25,3$, bei $700^\circ = 29,5$ gefunden. Die Wärmetönung q bei 600° berechnet sich hieraus zu -5600 cal. mit Hilfe der Reaktionsisochore, die Wärmetönung aus den thermochemischen Daten bei Zimmertemperatur ist -7400 cal. Berücksichtigt man den Temperaturkoeffizienten $\frac{dq}{dt} = 3,1$, so ergibt sich, daß der Wert der Wärmetönung zu -5660 annähernd mit der auf calorimetrischem Wege gefundenen Wärmetönung im Einklang ist. Es wurde dann die Gleichgewichtslage auch für tiefere Temperaturen berechnet, für die sie zum Teil wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erreichen war. Dabei ergaben sich folgende Werte:

für k	50°	150°	250°	350°	450°
für Cl_2	0,03, 0,3, 99,7	0,4, 4,0, 96,0	1,9, 17,6, 82,4	5,3, 40,8, 59,2	10,6, 63,5, 36,5

vgl. die graphische Darst. des Originals). Es ergibt sich hieraus, daß die Verwirklichung der Rk. von rechts nach links in obiger Gleichung schwierig ist, da sich Reaktionsgeschwindigkeit u. Gleichgewicht entgegenarbeiten. Bei 750° genügt schon ein O_2 -Gehalt von 7% , die Einw. des Cl aufzuheben. Bei der Rk. von links nach rechts unterstützen sich Reaktionsgeschwindigkeit u. Gleichgewicht. LUNGEs Temperaturangabe von 450° ist zur Vollziehung der Rk. jedoch nicht ausreichend. SOLVAYS Angabe von ca. 750° , der dabei eine Umsetzung von 50% annimmt, ist wahrscheinlich. Eine Schwierigkeit in der praktischen Durchführung des SOLVAYSchen Verfahrens besteht darin, daß eine billige Darst. von wasserfreiem $MgCl_2$ noch nicht gefunden worden ist.

II. Wasserdampf und Chlormagnesium. Die Darst. von HCl durch Einw. von H_2O auf $MgCl_2$ ist bereits seit langem bekannt und technisch von GAMBLE & SONS versucht, aber wegen Mangel an widerstandsfähigem Gefäßmaterial wieder aufgegeben worden. Die Reversibilität des Vorganges



im allgemeinen ist außer Frage. Bei seinen Unterss. stellte Vf. zunächst fest, daß außer den bekannten Hydraten des $MgCl_2$ noch zwischen dem Dihydrat und dem wasserfreien Salz ein *Monohydrat*, $MgCl_2 + H_2O$, existiert. Die Darst. von $0,2$ bis

0,3 g dieses Salzes gelingt durch Überleiten von HCl-Gas bei 111° in ca. 12–14 Stunden. Weitere Verss. wurden angestellt, um zu ermitteln, welche festen Phasen sich mit HCl u. Wasserdampf im Gleichgewicht befinden. Es ergab sich für 475° die Existenz der Verb. $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ im Gleichgewicht mit den beiden Gasen bei Atmosphärendruck. MgCl_2 u. MgO sind bei 475° jedes für sich wasserfrei, so daß ein Wassergehalt ihrer Mischung nicht anders gedeutet werden kann. Die Rückstände bei 400 und 350° enthalten die gleiche Verb. neben MgCl_2 . Bei 600° hat sich das Chlorhydrat bereits zers.; die Zersetzungstemperatur liegt zwischen 500–510°. Zwischen 350–505° besteht also das Gleichgewicht I:



oberhalb 505° II: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{HCl}$. Die zweite Rk. läßt sich allerdings auch oberhalb 300° verwirklichen. Da auch in einem indifferenten Gasstrom oberhalb 300° W. und HCl entweichen, so muß folgende Reaktionsfolge angenommen werden: $2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{MgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und:



usf., bis schließlich ein wasserfreies Gemenge von MgCl_2 u. MgO zurückbleibt. Aus den Gleichgewichtsbest. wurden die Konstanten $k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$ berechnet und aus $k_{400} = 1,64$ u. $k_{500} = 1,91$, q_{400} (Wärmetönung) = +5100 cal. gefunden. Die Gleichgewichtskurve fällt von ca. 350° (70% HCl, 30% H_2O) bis ca. 520° u. steigt dann wieder bis ca. 700° (90% HCl, 10% H_2O). $q_{500} = -22000$ cal., resp. = -17000 cal. aus den calorimetrischen Daten. Aus den Unterss. ergibt sich insbesondere, daß die Hälfte der HCl sich bei der Chlormagnesiumzersetzung exotherm abspalte, daher schon bei niedriger Temperatur erfolgen kann. Die Reaktionsisothermen von II werden mit steigender Temperatur größer.

Am zweckmäßigsten wäre, technisch so zu verfahren, daß man ein Gemisch mit etwas mehr als 1 Mol. Oxyd auf 1 Mol. Chlorid zuerst bei 300° entwässert, dann die zerkleinerte M. möglichst schnell auf 700° erhitzt und zum Schluß die letzten Reste von Chlorid durch wenig W. zers. (Z. f. anorg. Ch. 51. 369–90. 8/12. [26/9.] 1906. Darmstadt. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. d. techn. Hochschule.)

MEUSSER.

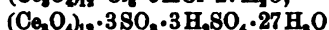
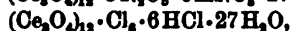
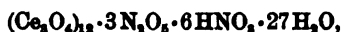
G. Wyroubow und A. Verneuil, *Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erden*. II. Teil. (Forts. von Ann. Chim. Phys. [8] 6. 441; C. 1906. I. 321.) Vff. fassen im wesentlichen ihre früheren Arbeiten über das Cerium (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1230. 1300; 125. 950. 1180; 126. 340; 127. 863; 128. 501. 1331. 1573; C. 97. II. 98. 176; 98. I. 235. 311. 529; 99. I. 14. 726; II. 145. 333; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 219; 21. 118; C. 98. I. 905; 99. I. 726) zusammen u. ergänzen sie unter kritischer Heranziehung neuerer Arbeiten anderer Autoren.

Vff. unterscheiden (teils in Verbb., teils in freiem Zustand) folgende Oxyde des Ce:

Normale Oxyde. Protoxyd, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, verhält sich, als wenn es die Formel $\text{Ce}_2(\text{OH})_4 \cdot \text{Ce}(\text{OH})_3$ besitzt, in welcher die beiden letzten Hydroxyle eine andere Funktion als die übrigen haben, da in saurer Lsg. durch H_2O_2 Cerosocerioxyd, $\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, gefällt, in Na_2CO_3 -Lsg. durch Luft CeO_2 (JOB, Ann. Chim. Phys. [7] 20. 256; C. 1900. II. 86) gebildet wird, da ferner Doppelverbb., wie z. B. $\text{Ce}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{CeON}_2\text{O}_5$, existieren. — $\text{Ce}_2(\text{OH})_{10}$. Vff. haben im Vertrauen auf andere Autoren früher die Formel $\text{Ce}_2\text{O}_3 = \text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{CeO}$ angenommen. Sie zeigen jetzt, daß sowohl ihre eigenen Verss., als die von MEYER u. AUFRECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 140; C. 1904. I. 567) und BRAUNER (Z. f. anorg. Ch. 39. 261; C. 1904. II. 83) besser auf ein Oxyd $\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{CeO}$ passen. Dem Sulfat geben sie nun die Formel: $\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{CeO} \cdot 8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, dem Neodymdoppelsulfat:

$\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{NdO} \cdot 8 \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$. (Einzelheiten s. Original.) — Ce_2O_3 existiert nur kondensiert u. in Verbb. mit La oder Di. — Cerosocerioxyd, Ce_2O_3 . Es kann nicht, wie JOB meint, die Konstitution $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ oder $\text{MO}_2 \cdot 2\text{MO}$ haben, da CeO_2 und Ce_2O_3 instabil sind u. deshalb nicht in einem so stabilen Oxyd enthalten sein können. Dem Hydrat $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird wegen der B. aus dem Protoxyd die Formel $\text{Ce}_2(\text{OH})_4\text{CeO}(\text{OH})_2$ oder, um die leichte Beweglichkeit des einen O anzusudeuten, $\text{Ce}_2(\text{OH})_4\text{—O—Ce}(\text{OH})_2$ gegeben. Dem von MEYER u. JACOBY (Z. f. anorg. Ch. 27. 359; C. 1901. II. 167) beschriebenen Nitrat legen Vff. die Konstitution $\text{Ce}_2(\text{OH})_4(\text{HNO}_3)_2\text{—O—Ce}(\text{OH})_2(\text{HNO}_3)_2$ bei. Die Existenz der Sulfate $\text{Ce}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{OH})_2\text{—Ce}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{Ce}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{—O—Ce}(\text{OH})_2$ deutet darauf hin, daß auch im Cerosocerioxyd der einen der drei Oxydgruppen eine andere Basizität zukommt als den übrigen. — Sesquioxyd, Ce_2O_3 . Ein orangefarbenes Hydrat $\text{Ce}_2\text{O}(\text{OH})_4$ entsteht durch Behandeln k. gefällten Cerosocerihydrats mit H_2O_2 , ferner, indem man Ceronitrat mit H_2C_2 und Kali oder Ammoniak fällt, wäscht und trocknet (das zunächst gefällte höhere Oxyd verliert beim Trocknen O_2). — Peroxyd, Ce_2O_6 . Die höchste Oxydationsstufe in neutraler oder saurer Lsg. — Peroxyd, CeO_2 . Nach JOB in alkal. Lsg.

Kondensierte Oxyde. Metaoxyde, sämtlich typische Kolloide, bilden sich nur auf nassem Wege und sind in konz. h. HNO_3 gänzlich l. $\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$, das erste Kondensationsprod. des Cerosocerioxyds. Vff. geben den Verbb. desselben mit SS., da sie sich als saure Salze (die Hälfte der S. läßt sich mit Alkali absättigen, ohne daß Hydroxyd ausfällt) charakterisieren, u. um die Hexavalenz des Hydroxyds gegenüber SS. beizubehalten, die Formeln:



und dem zugehörigen Hydroxyd (durch NH_3 oder Kali fällbar) dementsprechend die Formel $\text{Ce}_{24}\text{O}_{12}(\text{OH})_{30} \cdot (\text{OH})_6$. Beim Dialysieren geben die Salze S. ab. Beim Nitrat bleibt schließlich ein Prod. der Zus. $(\text{Ce}_2\text{O}_4)_7 \cdot \text{HNO}_3$ übrig. Das daraus fällbare Hydroxyd $\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ könnte etwa die Formel $\text{Ce}_{22}\text{O}_{12}(\text{OH})_{14} \cdot (\text{OH})_6$ besitzen. — Paraoxyde. Beim Calcinieren von Cerooxalat unter 500° wird ein Prod. der Zus. $\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 0,55 \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{Ce}_2\text{O}_4)_{20} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, welches in konz. HNO_3 unl., in $2\frac{1}{2}\%$ l. ist. Aus der Lsg. desselben in $2\frac{1}{2}\%$ iger HNO_3 wird durch Füllen mit NH_3 oder durch Dialysieren das Ausgangsprod. wiedergewonnen, durch konz. HNO_3 ein Nitrat gefällt. Vff. glauben, dem Nitrat die Formel $\text{Ce}_{20}\text{O}_{11}(\text{OH})_{12}\text{N}_2\text{O}_5(\text{NO}_3)_7(\text{OH})_6$, dem Hydroxyd die Formel $\text{Ce}_{20}\text{O}_{20}(\text{OH})_{12}(\text{OH})_6$ geben zu können. — Cerosocerianhydrid, das Endprod. der Kondensation, entsteht bei sehr hoher Temperatur.

Gemischte Oxyde. Das Cerosocerioxyd besitzt bekanntlich große Neigung, sich mit den anderen Ceritiden zu kombinieren. Außer normalen Verbb. [von $\text{Ce}_2\text{M}_2(\text{OH})_{16}$ abzuleiten] existieren sowohl Metaoxyde [$\text{Ce}_{12}\text{Di}_2\text{O}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH})_6$; $\text{Ce}_{24}\text{Di}_2\text{O}_{24}(\text{OH})_{24} \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{HNO}_3$] als Paraoxyde [$\text{Ce}_{20}\text{M}_{10}\text{O}_{41}(\text{OH})_{14}(\text{OH})_6$; $\text{Ce}_{20}\text{M}_{10}\text{O}_{49}(\text{OH})_{14}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{HNO}_3$ (M bedeutet La oder Di)] von den gleichen Eigenschaften, wie die entsprechenden reinen Ce-Verbb.

Vff. besprechen dann einige bekannte Verff. zur Reinigung des Ce u. empfehlen ihr Verf. der Fällung des Ce als Metaoxydsulfat als rationell und einfach und insbesondere auch dem von MEYER u. KOSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 672; C. 1902. I. 705) empfohlenen in mehrfacher Hinsicht überlegen. Die Oxalate werden calciniert, die Oxyde in konz. HNO_3 gelöst — sind die Oxyde darin unl., wie es bei mehr als 50% Cerosocerioxyd der Fall ist, wird mit H_2SO_4 aufgeschlossen, nach Verdampfen des Überschusses der S. mit HNO_3 -haltigem W. aufgenommen, mit NaOH gefällt u. nach dem Auswaschen bis zur möglichst vollständigen Entfernung

der H_2SO_4 wieder in HNO_3 aufgenommen — die Nitrate nach dem Eindampfen zur Sirupkonsistenz mit W. aufgenommen u. über 80° erwärmt, bis die Farbenänderung vollständig ist (unter diesen Bedingungen polymerisiert sich nur das als Cerosocerioxyd vorhandene Ce zu Metaoxyd), u. das Ce mit Ammoniumsulfat aus kochender Lsg. gefällt. Aus dem Filtrat kann der Rest des Ce (als Cerosals vorhanden) durch H_2O_2 u. NH_3 oder Natriumacetat u. Ammoniumpersulfat gewonnen werden.

Dieses Trennungsverf. läßt sich sogar gewichtsanalytisch verwerten. Es wird empfohlen, nicht mehr als 0,5 g Oxyd anzuwenden, da die Ndd. voluminös sind u. sich nur schwierig waschen lassen, und das Cerosals mit 1 ccm einer 50%igen Natriumacetatlsg. und ca. 0,5 g Ammoniumpersulfat zu fällen und diesen Nd. auf ein besonderes Filter zu bringen. Der letztere enthält nur geringe Mengen anderer Erden, während der Ammoniumsulfat-Nd. rein ist. Zur Wägung sind die mit h. W. (bis NH_3 keinen Nd. mehr gibt) gewaschenen Ndd. bei sehr hoher Temperatur zu calcinieren, da H_2SO_4 sehr fest haftet.

In h. HNO_3 unl. Oxyd wird zur Analyse durch Zusatz von H_2O_2 gel., mit NH_3 u. H_2O_2 gefällt, getrocknet, erhitzt bis zur beginnenden Verflüchtigung von Ammoniumnitrat, in HNO_3 gel. und dann dem quantitativen Verf. unterworfen.

Vff. halten an dem früher von ihnen gefundenen Atomgewicht des Ce fest und suchen nicht nur die Angriffe BRAUNERS (Z. f. anorg. Ch. 34. 103. 207; C. 1903. I. 692. 810) zu entkräften, sondern werfen im ihrerseits Widersprüche vor. (Näheres s. Original.) Nach Vff. ist das Cerosocerioxyd, schwach gegläht, blaßkanariengelb, stark (1500°) gegläht, weiß.

Zum Schluß stellen Vff. die komplexen Hydroxyde und ihre Verbb. mit SS. in Parallele mit den Alkoholen und ihren Estern. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 289—361. Nov. 1906.)

GESCHUFF.

R. F. Weinland u. M. Fiederer, Über Verbindungen des fünfwertigen Chroms. II. (I. Mitteilung von WEINLAND u. FRIDRICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3784; C. 1906. I. 16.) Die Vff. haben jetzt gefunden, daß das CrOCl_2 sich mit den Chloriden der Alkalimetalle zu verbinden vermag. Die Salze entstehen im allgemeinen unter Anwendung höchst konz. HCl wie die früher beschriebenen Chinolin- und Pyridinsalze als im auffallenden Licht braunrote bis braunschwarze, im durchfallenden dunkelgranatrote Kryställchen. Rb- und Cs-Salz sind reguläre Oktaeder, K-Salz rhombisch, NH_4 -Salz regulär oder rhombisch. Da das Cs-Salz isomorphe Mischungen mit dem analogen Nioboxychlorid bildet, so ist die Fünfwertigkeit des Cr in diesen Verbb. dadurch bestätigt.

Experimenteller Teil. *Kaliumsalz*, $\text{CrOCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Man löst CrO_3 in wenig W., fügt 50 ccm bei -20° gesättigter HCl hinzu, gießt nach 5 Min. vom Chromylchlorid ab, fügt 0,6—0,7 g KCl hinzu und leitet HCl ein. Es scheidet sich dann das Doppelsalz aus. Größere Krystalle sind granatrot, kleinere heller, bilden Kombinationen von Prismen u. Doma, zuweilen mit Pinakoiden u. Durchwachsungszwillingen. — *Rubidiumsals*, $\text{CrOCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$, dunkelgranatrote, reguläre Oktaeder. — *Cäsiumsals*, $\text{CrOCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$, kleine, granatrote Oktaeder. — *Ammoniumsals*, $\text{CrOCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, granatrote, oktaedrische Krystalle des rhombischen oder tetragonalen Systems.

Den Nachweis des Isomorphismus der Cäsiumdoppelsalze des Chromoxychlorids führten die Vff. durch Darst. von Salzen als Mischkrystalle beider Komponenten. Sie erhielten dunkelgranatrote, hellrote bis ziegelrote Mischkrystalle der Cs-Salze, die sich nach Plieninger unter dem Polarisationsmikroskop vollständig einheitlich erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4042—47. 8/12. [12/11.] 1906. Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

Ernst H. Riesenfeld, Zur Kenntnis der Überchromsäuren und ihrer Salze. Vf. gibt einen historischen Überblick über die von anderen Autoren zusammengetragenen Einzeltatsachen und berichtet dann zunächst über die mit **Wohlers** gemeinsam unternommenen Vers. der *Elektrolyse der Chromsäure*. Es wurde zu diesem Zwecke 30%ig. H_2SO_4 in der 16,6 g CrO_3 auf 100 ccm gel. waren, in einem Porzellanbecher mit einem Platindraht als Anode verwendet. Den Kathodenraum, mit Pt-Blech als Kathode, bildete eine mit der gleichen Lsg. gefüllte Tonzelle. Das Ganze wurde durch Ä. u. CO_2 während der Elektrolyse gekühlt. Gemessen wurde der in diesem Gefäß und in einem Voltameter gleichzeitig entwickelte O_2 . Andererseits wurde durch Titration das durch den in der Lsg. absorbierten O ausgeschiedene J ermittelt. Bei allen Elektrolysen ist während der ersten Minuten die in der Zeiteinheit aufgespeicherte O_2 -Menge konstant, nimmt später ab und wird schließlich = 0, worauf im Elektrolysiergefäß mehr O_2 entwickelt wird als im Voltameter. Es entsteht zunächst wahrscheinlich ein höheres Oxydationsprod. des Cr, nachweisbar durch Fällung mit NH_3 , das um so unbeständiger ist, je mehr die Konzentration des Prod. im Verlauf der Elektrolyse wächst und sich schließlich ebenso schnell zers., wie Neubildung durch Elektrolyse erfolgt. Hierbei bildet sich jedoch nicht CrO_3 zurück, sondern Cr_2O_3 , so daß dann mehr O verloren geht, als durch Elektrolyse neu gebildet wird. Sicher gestellt scheint, daß höhere Oxydationsprodd. des Cr bei niedriger Temperatur durch Elektrolyse entstehen, aber in saurer Lsg. sehr unbeständig sind.

Über die in den folgenden Teilen der Abhandlung enthaltenen Ergebnisse der Unters. ist bereits im wesentlichen an anderen Stellen berichtet worden; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1885. 3380. 3578. 4068; C. 1905. II. 103. 1573. 1715; 1906. I. 434.) (Sonderabdruck aus den Berichten der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. 17. 1—60. 11/12. April 1906. Freiburg i. Br.) **MEUSSER.**

J. Stark und S. Kinoshita, Über ultraviolette Duplets des Zinks, Cadmiams und Quecksilbers und über thermisch inhomogene Strahlung. Einwertige Ionen emittieren Serien von Duplets. Bei Hg liegen die Komponenten eines Duplets weit auseinander, bei Cd, Zn weniger weit, entsprechend den kleineren Atomgewichten. Die drei Spektren sind wahrscheinlich Linie für Linie homolog. Z. B. gehören die 3 ultravioletten Hauptlinien 2536 (Hg), 2288 (Cd) und 2138 (Zn) zusammen, da sie in Intensität und Verbreiterung die gleiche Temperaturempfindlichkeit zeigen. Zu 2536 ist die zugehörige Linie bisher noch nicht bekannt. Die Intensitätsverteilung zwischen den Komponenten eines Seriengliedes ist von der Erregungsart, speziell von der Temperatur unabhängig. Die Vf. nehmen darum die drei Metallspektren unter sehr verschiedenen Bedingungen auf: in Quarzglasröhren von **HERAEUS**, im Lichtbogen in freier Luft und im elektrischen Funken bei noch höherer Temperatur. 0,8 mm dickes Quarzglas läßt Licht von λ 1941 noch gut durch. Einige neue ultraviolette Hg-Linien werden gefunden u. tabelliert. Zwei genau untersuchte Duplets des Cd- und Zn-Spektrums gehören zu Nebenserien. Die oben genannten drei ultravioletten Hauptlinien sind Komponenten eines Duplets einer Hauptserie, die zweiten Komponenten scheinen beim Cd 2166, beim Zn 2099 zu sein. Die Bogenelektroden senden mehr Dampf aus als die heißeren Funkenelektroden, die größere DD. im Bogen verbreitert die Hauptlinie stark und kehrt sie auf der Verbreiterung um. Die Struktur des Lichtbogens wird ausführlich besprochen. Da die Temperatur in verschiedenen Schichten verschieden ist, wird die Strahlung thermisch inhomogen genannt. (Ann. der Physik [4] 21. 470—82. 20/11. [24/9.] 1906. Göttingen. Physikal. Institut der Universität.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Hoffmann, Diffusion von Thorium X. Der Diffusionskoeffizient der Ra-

und Th-Emanation in Luft und der Ra-Emanation in W. ist ungefähr bekannt. Vf. untersucht die Diffusion von ThX in W. Die durch Diffusion entstehende Salsanreicherung wird durch den radioaktiven Zerfall vermindert. Neben der sich durch Diffusion an der Oberfläche anreichernden Leg. wird eine zweite homogene Leg. untersucht. Über beide Legg. streicht ein Luftstrom, dessen Emanationsgehalt bestimmt wird. Um bei der Diffusionslag. gut schichten zu können, wird 1% Gelatine zugesetzt. Der Emanationsgehalt des Luftstromes ist dem ThX-Gehalt der obersten Schicht proportional; er ist ferner bei einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit ein Maximum. Auf diese Geschwindigkeit wird der Luftstrom eingestellt. Der kontinuierliche Sättigungsstrom wird nicht direkt gemessen, sondern durch einen diskontinuierlichen kompensiert. Die Einzelheiten der Meßanordnung, sowie der mathematischen Diskussion müssen im Original eingesehen werden. Die Messung reduziert sich auf die Best. einer Spannung mittels der Kompensationsmethode. Das ThX wird in der üblichen Weise durch Fällung des Th mit NH_3 gewonnen (180 g Thoriumnitrat, das ThX in 100 ccm H_2O gel.). Kontrollvers. bestätigen die Proportionalität zwischen Konzentration und Emanationsgehalt der Luft, sowie den normalen Abfall der aus dem Emanationsvermögen gemessenen Aktivität der Kontrollleg. (Unsicberheit ca. 2%). Der Diffusionskoeffizient bei 10° ergibt sich zu $0,504 \pm 0,015 \frac{\text{ccm}}{\text{Tag}}$. Das ThX diffundiert wie ein einheitlicher,

in greifbarer Menge vorhandener Körper. Das FICKsche Elementargesetz bestätigt sich also für ganz außerordentlich geringe Konzentrationen. Wenn ThX als vollständig dissoziiertes Salz in der Leg. vorhanden ist, und die Diffusion in überschüssigem Anion stattfindet, hängt die Diffusion nur von der eigenen Beweglichkeit des Kations ab. (Ann. der Physik [4] 21. 239—69. 8/11. [8/8.] 1906. Bonn. Physik. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Louis Kahlenberg und Alonzo S. Mc Daniel, *Potentialdifferenzen zwischen Mangan- und Bleisuperoxyd und verschiedenen wässrigen und nicht wässrigen Lösungen*. Will man die Potentialdifferenzen von Blei- und Mangansuperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen, so muß in allen Legg. derselbe Elektrolyt gelöst sein, und die Legg. müssen eine hinreichende Leitfähigkeit besitzen. Dieser Bedingung genügen Legg. von *Lithiumchlorid in Aceton, Pyridin, Amylamin und Wasser*. Die zu untersuchende Elektrode wurde in die betreffende Leg. ($\frac{1}{2}$ -n.) getaucht, diese mit einer Normalkalomelektrode verbunden und die Potentialdifferenz gemessen. Der gefundene Wert, korrigiert um $-0,56$ Volt, gibt dann die gesuchte Potentialdifferenz zwischen Superoxyd u. Leg. Die Superoxyde wurden elektrolytisch auf Platinelektroden niedergeschlagen. Häufig, besonders in den wss. Legg., veränderte sich die EMK. und nahm erst nach mehreren Tagen einen konstanten Endwert an. Die Ergebnisse werden tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Stets sind die Differenzen der in den organischen Lösungsmitteln oder deren Mischungen mit W. erhaltenen Werte gegenüber der in reinem W. gefundenen für PbO_2 größer als für MnO_2 . In reinem Aceton sind die Werte höher als in W., in reinem Pyridin und Amylamin niedriger (für MnO_2 z. B. in W. $-0,978$ Volt, in Aceton $-1,137$, in Pyridin $-0,698$ u. in Amylamin $-0,476$ Volt). In Aceton ist der Einfluß schon geringer Wassermengen groß. Umgekehrt steigen die Werte in Pyridin u. Amylamin mit wachsendem Wassergehalt nur wenig, um erst zwischen 90 u. 100% W. auf den dem reinen W. zukommenden Wert heraufzuschnellen. Ersetzt man in reinem W. das LiCl durch H_2SO_4 , so steigen die Potentialwerte sehr beträchtlich (für MnO_2 von $-0,978$ auf $-1,566$ und für PbO_2 von $-1,196$ auf $-1,756$). Da die NERNSTsche Formel nach den Unters. von TOWER u. SMITH (Z. f. physik. Ch. 21. 90. 93; C. 96. II. 985) für Superoxydelektroden

nicht quantitativ gilt, so erscheint es den Vf. zwecklos, sie auf ihre Messungen anzuwenden. Jedenfalls ergibt sich, daß das Oxydationspotential von MnO_2 und PbO_2 vom Lösungsmittel abhängt, u. zwar muß es in den basischen Lösungsmitteln ebenso wie in basischen wss. Lsgg. kleiner sein als in reinem W. u. dem neutralen Aceton. (Sep. v. Vf. 365—73. 8/12. 1906. Vortr. auf der 9. Generalvers. der Amerikan. Elektrochem. Gesellsch. Ithaka, N.-Y. 1.—3. Mai 1906*) SACKUR.

Gregory Paul Baxter und Fletsyher Barker Coffin, *Revision des Atomgewichtes von Kobalt*. 4. Mitteilung: Die Analyse von Kobaltchlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1580—89. — C. 1906. II. 1757.) GROSCHUFF.

Max Gröger, *Über die Chromate des Nickels*. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 44. 453 u. 49. 195; C. 1905. I. 1906 u. 1906. II. 95.) Ähnlich den früheren Verss. wurden Äquivalent-n. Lsgg. von NiCl_2 und Alkalichromaten im Verhältnis 2:1 u. 1:2 bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Es zeigte sich, daß die entstehenden Ndd. um so basischer sind, je länger sie stehen. Die durch NaCrO_4 u. KCrO_4 gefällten Ndd. enthalten nach dem Glühen einen Rückstand, aus dem durch W. das gesamte Alkali als Chromat ausgesogen werden kann. Der wasserunl. Teil des Glührückstandes ist ein dunkelgraugrünes Pulver. Durch W. wird Hydrolyse veranlaßt. Durch Behandlung der Ndd. mit h. W. entstanden basische Nickelchromate. Eine höhere Oxydationsstufe des Ni war nicht nachweisbar. Durch überschüssiges Kaliumchromat (3-fach normale K_2CrO_4 -Lsg. wurde mit dem halben Volumen NiCl_2 -Lsg. gemischt) entstand die Verb. $\text{NiCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als luftbeständige eigelbe Krystallnadeln. Na_2CrO_4 ergab keine solche Verb., $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bei noch größerem Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ entstand ein bräunlichgelber Nd. von langgestreckten Prismen, der wahrscheinlich der Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Verb. ist luftbeständig, gibt beim Erhitzen W. und NH_3 ab. An wenig W. gibt sie eine gelbgrüne Lsg. ab, die, vom Ungelösten getrennt, beim Verdunsten $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ u. die grünen Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinterläßt. (Z. f. anorg. Ch. 51. 348—55. 8/12. [16/10.] 1906. Wien. Chem. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule.) MEUSSER.

J. Frecht, *Strahlungsenergie von Radium*. Nach Frau CURIE steigt die Wärmeentw. im Eiscalorimeter um 4%, wenn das Ra-Salz mit einer 2 mm dicken Schicht umgeben wird. Der Vf. stellt neue Messungen mit verschieden dicken Pb-Schichten an. Er arbeitet mit 25 mg wasserfreiem RaBr_2 , das nach dem Einschmelzen ein halbes Jahr geruht hatte. Das Eiscalorimeter ist durch einen herumgeblasenen Vakuummantel geschützt. Der Gang ist dadurch und durch mehrfache, dicke Eishüllen sehr klein gemacht (< 2 mg pro Stunde). Die Verss. dauern 3—5 Stunden. Erhöhung der Pb-Dicke von 2,90 auf 4,45 mm ändert die Wärmeentw. nicht mehr. Gegen die Verss. ohne Pb-Mantel ist die Wärmetönung um 10% gewachsen. Pro Stunde und g Ra' erhält Vf. ohne Pb-Schicht 122,2 cal., mit 0,94 mm Pb 126,9, mit 3—4 mm 134,4 cal. ($\text{Ra} = 225$). Setzt man die maximale Differenz von 12,2 cal. auf Rechnung der abgeschleuderten β -Strahlen und nimmt deren Geschwindigkeit zu $2,5 \times 10^{10}$ cm pro Sek. an, so ist die in der Stunde abgeschleuderte M. $1,6 \times 10^{-13}$ g. Der Vf. hat früher pro g RaBr_2 61,15 cal. gefunden, jetzt 71,44. Die Diskrepanz beruht auf der Unsicherheit des Wassergehaltes des früher benutzten Präparats. (Ann. der Physik [4] 21. 595—601. 20/11. [26/9.] 1906; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 437—38. 30/10. [19/9.*] 1906. Stuttgart. Hannover. Physik. Inst. der Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Dolzalek und K. Finckh, *Löslichkeit und Oxydationspotential von Plu-*

bisulfat und Plumbioxyd. Die Vff. benutzten zu ihren für die Theorie der Superoxydelektrode und der Bleizelle wichtigen Unters. ein Disulfat, das sie durch Impfung mit gelblichen Krystallen dieses Salzes in schleimigen Präparaten nach dem Verf. von ELBS erhielten. Mit diesem Salz als Bodenkörper wurde H_2SO_4 verschiedener Konzentration bei 22° geschüttelt. Die Löslichkeitskurve zeigt ein ausgeprägtes Maximum und Minimum. In einer H_2SO_4 -Lsg., welche weniger als 0,32 Mol. H_2SO_4 pro Mol. W. enthält, ist eine Löslichkeit des Disulfats chemisch nicht nachweisbar, in solcher Lsg. ist Hydrolyse an der Braunfärbung durch PbO zu erkennen. Im Konzentrationsgebiet von 0,32—2,3 Mol. H_2SO_4 : 1 Mol. W. blieb der Bodenkörper gelb und unzers., in verd. SS. wurde er weiß durch B. des basischen $PbOSO_4 \cdot H_2O$. Die Löslichkeit dieser Verb. steigt rapide an. Die Grenzsäure für diesen Übergang muß unter Berücksichtigung der Wärmetönung bei 22° eine Konzentration von 0,59 (Mol. H_2SO_4 : 1 Mol. W.) haben. Die Löslichkeit des neutralen Disulfats ist analog wie die des Plumbosulfats, nimmt erst zufolge Vermehrung des SO_4 -Gehalts ab und wahrscheinlich zufolge B. von Plumbisulfat-schwefelsäure zu.

Die Löslichkeit des krystallisierten Bleisuperoxyds beträgt bei 22° in konz. S. ca. 10 Millimole pro l. Eine Sättigung ist aber damit nicht zu erreichen. Die Löslichkeit des durch Hydrolyse gewonnenen Präparates ergab sich zu 99,5 Millimole pro l (22°), ein Wert, der gut in die Löslichkeitskurve des Disulfats paßt. In S. von geringerer Konzentration als 0,3 (Mol. H_2SO_4 : 1 Mol. W.) konnte Löslichkeit chemisch nicht nachgewiesen werden im Gegensatz zu Angaben von ELBS und RIXON. Die Vff. haben sie annähernd berechnet, indem sie die Gleichung der Löslichkeitskurve des basischen Sulfats u. die damit berechnete Konstante benutzten.

Sie fanden z. B. für $v = \text{Mol. } \frac{H_2SO_4}{H_2O} \cdot c$ (Millimol im l 22°), also für 0,32 0,82 (Konzentration am Übergangspunkt), für 0,25 $7 \cdot 10^{-3}$, für 0,10 $1 \cdot 10^{-4}$.

Das Oxydationspotential wurde durch Potentialmessungen bei 11,5° mit Plumbisulfat an Pt-Elektrode gegen eine Wasserstoff- (oder Mercurosulfat-) Elektrode ermittelt. Es zeigt ein Maximum von 1,90 Volt bei 0,6 (obiges Maß der Konzentration), also beim Maximum der Löslichkeit des Salzes. Dies ist theoretisch so zu deuten, daß unterhalb 0,57 die Verbrennung des H_2 erfolgt nach der Gleichung:



das Potential mit fallendem Wasserdampfdruck, also der Säurekonzentration, steigen muß. Oberhalb 0,57 gilt die Gleichung: $Pb(SO_4)_2 + H_2 = PbSO_4 + H_2SO_4$. Daher sinkt die Oxydationskraft mit zunehmender S.-D. Für eine bestimmte Temperatur t° kann man die stärkste Oxydationswrkg. erhalten, wenn man die nach der Gleichung:

$v_0 = 0,55 + 0,0019 t$ Mol. $\frac{H_2SO_4}{H_2O}$ berechnete Säurestärke wählt. (Z. f. anorg. Ch.

51. 320—27. 8/12. [25/11.] 1906. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) MEUSSER.

I. Bellucci und N. Parravano, *Über die kolloidale Bleisäure.* Es ist zu erwarten, daß auch die Bleisäure, PbO_2 aq., kolloidal zu erhalten ist, wie die entsprechenden Sn- und Si-Verbb. Kaliumplumbat mit W. behandelt, färbt sich immer dunkler kastanienbraun u. gibt eine alkal. Lsg. (Z. f. anorg. Ch. 50. 107; C. 1906. II. 1000), was auf die B. einer kolloidalen PbO_2 -Lsg. deutet. Die Methoden, die zu den entsprechenden SnO_2 - und SiO_2 -Lsgg. führen, sind auf das PbO_2 nicht anwendbar, nur die Hydrolyse eines Alkalisalzes, $[Pb(OH)_3]K_4$. Kryoskopische Bestat zeigen, daß das Salz vollständig hydrolytisch gespalten ist, und die gleiche Erniedrigung gibt wie eine KOH-Lsg. Das PbO_2 , das anfangs in Ggw. von großen KOH-Mengen in Lsg. bleibt, ist nach der Dialyse sehr empfindlich gegen KOH.

Beim Dialysieren geht keine Spur PbO_2 durch das Pergament. Die PbO_2 -Lsg. kann filtriert, eingedampft, gekocht und gefroren werden, ohne sich zu verändern. Beim Elektrolysieren mit hoher Spannung wandert das PbO_2 zur Anode und wird bei langem Stromdurchgang dort zum Teil ausgeflockt.

Es ist bekannt, von welcher Wichtigkeit in der Kolloidalchemie kleine Verunreinigungen sind (Solbildner). Im vorliegenden Fall ist KOH der Solbildner, der stets in der kolloidalen Lsg. anwesend ist, auch wenn er mittels Lackmuspapier nicht mehr nachgewiesen werden kann. Je nach der Dauer der Dialyse finden die Vf. ein molekulares Verhältnis zwischen PbO_2 u. K_2O von 7:1 bis 15:1. Letztere Lsg. enthielt auf 98% PbO_2 , 2% K_2O . Ähnliche Mengen Verunreinigung hatte GRAHAM in $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefunden. Bei weiterer Abnahme der Verunreinigung sinkt die Stabilität bedeutend. Die Gallerte von PbO_2 , die sich aus der ursprünglichen Lsg. abscheidet, geht leicht wieder in Lsg., da sie KOH enthält, die ebenso aussehende Gallerte, die sich auf der Dialysatormembran absetzt, nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 542—49. [4/11. 1906.]) Rom. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Béla Szilárd, *Notiz über das Uranylsilberchromat*. FORMÁNEK hat angegeben (LIEBIGS Ann. 257. 110; C. 90. I 852), daß beim Vermischen einer Lsg. von gelbem Uranoxyd in Chromsäure mit Silbernitrat ein Doppelsalz $2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{UO}_2\text{CrO}_4$ entsteht, welches durch Licht in ein krystallinisches braunrotes Pulver, nämlich gewöhnliches Ag_2CrO_4 , umgewandelt wird. Vf. wiederholt die Verss. FORMÁNEKS, ohne jedoch auch nach mehrtägiger Bestrahlung eine Zers. des Doppelsalzes nachweisen zu können. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 350—51. Nov. [Okt.] 1906. Budapest.) SACKUR.

Oliver Charles Minty Davis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf gewisse Metallchloride*. Durch Addition in trockenem Chlf. ergaben SnCl_4 , SbCl_5 u. MoCl_5 die Verbb. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{N}_4\text{S}_4$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$ und $\text{MoCl}_5 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$, während WCl_6 u. TiCl_4 zuerst reduziert werden und dann die Verbb. $\text{WCl}_4 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$ und $\text{Ti}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$ liefern. Die Verbb. werden an feuchter Luft zers. Negative Resultate wurden mit FeCl_3 , SbCl_3 u. AsCl_3 erhalten. Verb. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{N}_4\text{S}_4$. Scharlachrote Krystalle, die sich nicht umkrystallisieren lassen. Bei 165° beginnende Zers. Verb. $\text{Ti}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$. Orangefarbige Krystalle. Zers. sich sehr schnell an der Luft. Verb. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$. Rote Nadeln. Bei 222° plötzliche Zers. Verb. $\text{MoCl}_5 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$. Dunkelbrauner Nd., der sich beim Abfiltrieren unter Zers. dunkelblau färbt. Verb. $\text{WCl}_6 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$. Braune Krystalle. Zers. sich schnell an der Luft. (Proceedings Chem. Soc. 22. 261. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1575—78. Nov. 1906. Bristol. Univ. College.) POSNER.

M. Guichard, *Über die Reduktion der Molybdänsäure in Lösung durch das Molybdän und über die Titrierung der reduzierenden Lösungen durch Permanganat*. Die Reduktionswrkg. des metallischen Mo auf gel. MoO_3 oder gel. Molybdate hängt wesentlich von der Acidität der Lsg. ab. Ist die Lsg. neutral oder nur schwach sauer, so geht die Reduktion nur bis zum Molybdänmolybdat oder blauem Oxyd. Enthält die Fl. dagegen wenigstens 200 g HCl-Gas oder 560 g H_2SO_4 pro l, so tritt bekanntlich eine wenigstens teilweise Zers. des zuerst gebildeten Molybdänmolybdats in das Chlorid oder Sulfat eines niederen Molybdänoxyds und Molybdänsäure ein, welche letztere gel. bleibt und durch das metallische Mo unter Braunfärbung der Fl. ebenfalls zum niederen Oxyd reduziert wird. Das hier entstehende niedere Oxyd entspricht nicht, wie BERZELIUS und RAMMELSBURG angeben, dem Oxyd MoO_2 , sondern dem Oxyd Mo_2O_3 . Vf. schließt daher aus seinen Verss., daß

das Molybdändioxyd überhaupt keine Salze bildet. — Die Best. des Mo erfolgte durch Abdampfen eines bestimmten Volumens der Lsg. und Erhitzen des Rückstandes auf unterhalb Rotglut bis zum konstanten Gewicht. Die Best. des O wurde durch Titration mittels KMnO_4 , die Einstellung der KMnO_4 -Lsg. mit Hilfe von reduziertem Fe bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 744—46. [12/11.* 1906.])

DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und M. Woernle, *Über Halogenosalze des Palladiums*. (Vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2716; C. 1906. II. 1479.) Zur Ergänzung der bereits vorhandenen Beobachtungen über die Rk. des W. mit Doppelsalzen der Palladohalogenide mit den Halogenhydraten aromatischer Basen, wobei Palladosamminerivate gebildet werden, haben die Vff. noch die Pyridinium-, α -Picolinium- u. Chinoliniumtetrahalogenopalladoate dargestellt und ihr Verhalten gegen W. untersucht. Die Salze ließen sich, wie früher beschrieben, darstellen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2105; C. 1905. II. 297 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2107; C. 1905. II. 298). Sie sind gut kristallisierende, in A. swl., durch W. zers. Verb., wobei die schon beschriebenen Palladosamminerivate entstehen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 616; C. 1906. I. 1085). Es ist hierdurch festgestellt, daß die sogenannte ANDERSONSche Rk. immer beobachtet wird, wenn Palladohalogenide mit Halogenhydraten von aromatischen Basen oder aliphatischen Diaminen zusammengetreten sind, daß sie aber nicht auftritt, wenn die B. von Halogenopalladoaten durch ein Halogenhydrat von aliphatischen Aminen bewirkt wird.

Die Vff. haben außerdem die früher dargestellten Doppelsalze der Palladohalogenide mit den Halogenhydraten aliphatischer Basen in der Halogenwasserstoffsäure gel., der Einw. von Cl-Gas oder Br ausgesetzt und swl. Ndd. erhalten. Diese Palladoate sind teils luftbeständig, teils zers. in k. W. wenig und nur unter Zers. l., während sie von h. W. fast sofort zers., durch NH_3 unter N_2 -Entw. reduziert werden.

Pyridiniumtetrachloropalladoat, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_4$, entsteht wie alle Palladoate aus den in HCl. gel. Komponenten und kristallisiert aus verd. HCl in braungelben Nadeln. — *Pd^{II}-Pyridinchlorid*, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$, aus dem vorigen durch W. als gelber Nd. — *Pyridiniumhexachloropalladeat*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, sinnoberrote, schon beschriebene Prismen. — *Pyridiniumtetrabromopalladoat*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_4$, rotbraune Blättchen. — *Pd^{II}-Pyridinbromid*, gelber Nd. — *Pyridiniumhexabromopalladeat*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, swl. blauschwarze Prismen. — *α -Picoliniumtetrachloropalladoat*, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_4$, braune, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — *Pd^{II}- α -Picolinchlorid*, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$, gelbfärbte Blättchen. — *α -Picoliniumhexachloropalladeat*, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, swl. rote Nadeln. — *α -Picoliniumtetrabromopalladoat*, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_4$, lange, braune Nadeln. — *Pd^{II}- α -Picolinbromid*, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2)_2\text{Br}_2$, gelbrote Blättchen. — *Chinoliniumtetrachloropalladoat*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_4$, gelblichbrauner Nd. — *Pd^{II}-Chinolinchlorid*, $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_2$, gelber Nd. — *Chinoliniumhexachloropalladeat*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, mennigrote Prismen. — *Chinoliniumtetrabromopalladoat*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_4$, breite, hellrotbraune Nadeln. — *Pd^{II}-Chinolinbromid*, $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Br}_2$, rotbraune Nadelchen. — *Methylammoniumhexachloropalladeat*, $(\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, ziegelrote Blättchen und Nadeln. — *Methylammoniumhexabromopalladeat*, $(\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, swl. grüne Nadeln. — *Äthylammoniumhexachloropalladeat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, scharlachrote Nadelchen. — *Äthylammoniumhexabromopalladeat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, zarte, grünliche Nadeln. — *Propylammoniumhexachloropalladeat*, $(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, ziegelrote Blättchen. — *Propylammoniumhexabromopalladeat*, $(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, dunkelblaue Blättchen u. Nadeln. — *i-Butylammoniumhexachloropalladeat*, $(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, braunglänzende Blättchen. — *i-Butylammoniumhexabromopalladeat*, $(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, blauschwarze

Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4134—39. 8/12. [28/11.] 1906. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

B. Walter, *Über die Bildungsweise und das Spektrum des Metaldampfes im elektrischen Funken*. Läßt man Funken zwischen Elektroden aus *Metallegierungen* übergehen, so verändert ein Einschalten einer Selbstinduktion in den Entladungskreis den Anteil der Komponenten der Legierung am Spektrum. So wird bei Messingelektroden die Intensität der Zn-Linien schwächer, während die der Cu-Linien wenig verändert wird. Dasselbe beobachtet man, wenn die eine Elektrode aus Cu, die andere aus Zn besteht. Die Intensität verschiedener Linien desselben Metalles wird durch Einschalten einer Selbstinduktion in ganz verschiedener Art verändert. Die verschiedene Verdampfungsfähigkeit des Cu u. Zn kann nicht die Ursache des verschiedenen Verhaltens sein. Die B. des Metaldampfes findet im elektrischen Funken fast ausschließlich am negativen Pol der Funkenstrecke statt, es handelt sich um kathodische Zerstäubung. Die Linien desjenigen Metalles überwiegen, das unter den obwaltenden Umständen am leichtesten zerstäubt wird. Um die Zerstäubungsfähigkeit von Messing, Cu u. Zn zu vergleichen, werden drei ganz gleiche Röhren mit den betreffenden Elektroden in Serie geschaltet und bei verschiedenen Drucken vom Strom durchflossen. Stets zerstäubt die Zn-Kathode am schwersten, die Cu-Kathode am leichtesten, solange die Gasdrücke die gleichen bleiben, u. das Zn nicht schmilzt. Der Beschlag, der von der Messingkathode ausgeht, hat Messingfarbe.

Die Metallteilchen nehmen bei der Zerstäubung eine mehr oder weniger große elektrische Ladung mit, die sie erst im mittleren Teil der Funkenbahn verlieren, daher die verschiedene Struktur des Spektrums an verschiedenen Stellen der Funkenbahn. (Funkenlinien von geladenen Teilchen, Bogenlinien von entladenen.) Die Vergrößerung der Selbstinduktion vermehrt die Zahl der ungeladenen, glühenden Teilchen. (Ann. der Physik [4] 21. 223—38. 8/11. [Juli.] 1906. Hamburg. Physik. Staatslab.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. S. Willows, *Elektrischer Widerstand von Legierungen*. Bekanntlich haben Legierungen fast immer eine viel geringere Leitfähigkeit als ihre reinen Komponenten. Dies wird durch die von RAYLEIGH (Wissenschaftl. Abhandlungen 4. 232) und später von LIEBENOW (Z. f. Elektroch. 4. 201. 1897) gegebene Theorie durch das Auftreten von Peltiereffekten erklärt, die an den Berührungsstellen der verschiedenen Metalle entstehen, der treibenden EMK. entgegenwirken und einen scheinbaren Widerstand erzeugen. Ist diese Theorie richtig, so ist es möglich, daß dieser scheinbare Widerstand für raschen Wechselstrom geringer ist als für Gleichstrom, weil sich beim zweiten Stromstoß die angelegte Spannung und die durch den ersten Stromstoß erzeugte Gegenkraft addieren.

Zur experimentellen Prüfung wurde der Widerstand einiger Legierungen gegen Wechselstrom mit der WHEATSTONEschen Brücke untersucht. Zur Verwendung kamen die Legierungen *Heureka*, *Messing*, *Platinoid*, *Neusilber*, *Platin-Iridium* und *Platin-Silber*; die Wechselzahl variierte von 10—980 Wechseln in der Sekunde. Weder bei der Temperatur der f. Luft, noch bei +100° konnte eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Wechselzahl gefunden werden. Dies ist um so bemerkenswerter, weil der Widerstand der reinen Metalle mit sinkender Temperatur stark, der der Legierungen aber nur wenig abnimmt. Möglicherweise ist jedoch die benutzte Wechselzahl nicht groß genug, um den erwarteten Effekt zu zeigen, da ja eine Reihe von indirekten Bestätigungen der RAYLEIGHschen Theorie bekannt sind. (Philos. Mag. [6] 12. 604—9. Des. 1906. Cass Inst. London E. C.) SACKUR.

B. E. Curry, Elektrolytische Fällung von Bronsen. Während man Messing aus Cyanidlsgg. elektrolytisch gut niederschlagen kann, ist dies infolge der Schwerlöslichkeit von Zinnsalzen in Cyankalium bei Bronze nicht möglich. Gewöhnliche Salzlsgg. kann man auch nicht benutzen, da aus ihnen zuerst reines Cu ausgeschieden wird. Dagegen gaben Vorvers. mit saurem Ammoniumoxalat günstige Resultate. Die Zus. der Bronze hängt in hohem Maße von der der Lsg. ab. Aus 2 Standardlsgg., die in 1000 cem W. 5 g $H_2C_2O_4$, 55 g $(NH_4)_2C_2O_4$ und 15 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ oder 18 g SnC_2O_4 enthielten, wurde eine Reihe von Mischungen hergestellt. Die Ggw. von Sulfat oder Chlorid ist notwendig, um das Cu in Lsg. zu erhalten. Mit steigendem Prozentgehalt an Sn in der Lsg. nimmt der Cu-Gehalt der Bronze zunächst linear ab und wird dann angenähert konstant. Wurden die Kathoden geführt, so wurde der Nd. schön und glänzend, wenn nicht, so wurde er rasch schwarz. Als Anoden dienten ebenfalls Bronsen von etwa derselben Zus. wie die Lsgg., die, wie der Vf. früher gefunden hatte, sich in dem sauren Oxalat glatt anodisch auflösen (The Journ. of Physical Chem. 10. 487; C. 1906. II. 1041). Bronsen zwischen 87 und 100% Cu besitzen nur eine Krystallform und lösen sich anodisch ohne Änderung ihrer Zus. Ähnliche Resultate erhält man, wenn man an Stelle des Kupfersulfats das Chlorid benutzt. Die elektrolytischen Bronsen sind, wenn ihr Gehalt an Cu größer als 90% ist, u. Mk. homogen (α -Krystalle), die Bronze von 76% Cu ist nahezu homogen (β -Krystalle) und die 83%ige besteht aus einer Mischung von α - und β -Krystallen. Es ist schwierig, eine gute Bronze von weniger als 75% elektrolytisch darzustellen. Die kathodisch gefällten u. die zusammengeschmolzenen Bronzen haben völlig das gleiche Aussehen. (The Journ. of Physical Chem. 10. 515—20. Okt. [Mai] 1906. Cornell-Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Hugo Kauffmann, Farbe und chemische Konstitution. Die Publikation gibt eine kurze Darst. der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der organischen Verbb., welche bisher erkannt worden sind. Im Anschluß daran entwickelt Vf. seine auf die Theorie der Partialvalenzen gegründeten Anschauungen über den molekularen Zustand der farbigen Verbb. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 417—21. 15/11. 1906. Stuttgart. Vortrag auf der 78. Naturforscher-Vers.) PRAGER.

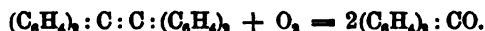
A. Hantzsch und W. H. Glover, Über Veränderung der Farbe bei konstitution unveränderlichen Stoffen. Es gibt farbige, meist salzartige Stoffe, die diskontinuierlich aus farblosen Verbb. (Pseudosäuren oder Pseudobasen) durch intramolekulare Umlagerung hervorgehen, u. dann wieder organische Nichtelektrolyte, z. B. Azokörper, Chinone, Chinoide, farbige Diketone etc., deren Körperfarbe ohne nachweisbare intramolekulare Umlagerungen je nach der Beschaffenheit der mit dem chromophoren Molekül verbundenen Gruppen geradezu kontinuierlich gesteigert oder gemindert u. besonders augenfällig durch sog. Auxochrome vertieft wird. Vf. hat die qualitativ bekannten Erscheinungen quantitativ verfolgt, mit dem roten Bisdiphenyläthylen begonnen, dann Azobenzol und zum Studium des Einflusses von Substituenten verschiedene Azobenzolderivate, endlich aber einige Chinone und Chinondioxime mit ihren Derivaten colorimetrisch verglichen. Die Stoffe wurden gel. in absol. und verd. A., in Ä., Chlf., Bzl., reinem Ligroin u. Hexan, in Eisessig u. Aceton, wenn sie aber etwas sauer waren, wie Oxyazobenzol, in Natronlauge.

Zum Vergleich der Farbintensität der meist gelben bis orangeroten Lsgg. erwies sich eine grüne Lichtquelle am geeignetsten, die man am besten erhielt, wenn man Thalliumsulfat im Asbestschiffchen mit der Bunsenflamme erhitzte. Ihrer Giftigkeit

wegen mußten die Thalliumdämpfe in den Absug geleitet werden. Es wurden jeweils im 1. Quadranten zwischen 0 und 90° 5 Ablesungen mit der Lsg. links, 10 rechts und dann noch einmal 5 links genommen. Da praktisch die Extinktionskoeffizienten von der Länge der Röhre abhängig sind, so empfiehlt es sich, die Länge ungefähr der Konzentration der Lsg. proportional zu machen.

Es wurde gefunden, daß das BEERSche Gesetz, wonach $C : E = A$, d. h. der Quotient aus Konzentration eines gelösten Stoffes u. Extinktionskoeffizienten, gleich dem Absorptionsverhältnis konstant ist, innerhalb aller Konzentrationsgebiete (auch bis zu sehr starken Verdünnungen) gilt, daß also die Farbintensität eines gelösten Stoffes seiner Konzentration proportional ist. Die Farbintensität der Lsgg. von farbigen Nichtelektrolyten, nämlich von konstitutiv unveränderlichen oder richtiger von nicht tautomeren Azobenzolderivaten, Chinonen und Chinondioximen ist stark abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel vom Typus des W., namentlich A. und W. selbst, wirken meist, wenn auch nicht ausnahmslos, viel stärker farbaufhellend als KW-Stoffe, namentlich Bzl.; zweifellos deshalb, weil von den zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel anzunehmenden lockeren Verbb. die Alkoholate und Hydrate eine hellere Farbe und relativ größere Beständigkeit besitzen. Die salzbildenden Oxyazokörper u. namentlich die Chinondioxyime erzeugen außerdem Alkalisalze von intensiverer Farbe. Da diese schwach farbigen Wasserstoffverbb. also ihre Körperfarbe bei der Salzbildung ganz ähnlich verstärken wie manche Pseudosäuren, z. B. die Nitrophenole, so dürfte auch hier, wie bei den Chinondioximen, die Salzbildung von einer chemischen Veränderung, etwa zwischen den Bindungen der mehrwertigen Atome, begleitet sein, wonach auch diese Stoffe zu den Pseudosäuren gehören. Durch Äthylierung u. Acylierung des p-Oxyazobenzols (Benzolasophenol) und des Toluolasophenols wird die Körperfarbe vertieft, und zwar unabhängig von der Natur der Substituenten fast genau proportional dem Mol.-Gew. Die namentlich von KAUFFMANN vertretene Ansicht, daß zwar Methoxye farbverstärkend, Acetyl aber farbschwächend wirken sollen, gilt also für die einfachste Farbstoffgruppe der Azokörper ebensowenig wie für Nitrophenole, Oxybenzaldehyde oder Oxybenzophenone, und kann danach sicher keine irgendwie allgemeinere Bedeutung besitzen.

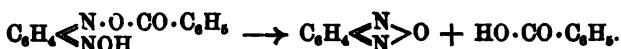
Das für die vorliegende Unters. benutzte *Bisdiphenyläthyl*en wurde nach mehrmaliger Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Chlf. völlig rein in dunkelroten Nadeln, F. 84°, erhalten. Die orangeroten Lsgg. in Bzl. und Chlf. sind ganz unveränderlich, Lsgg. in Ä. aber u. A. färben sich allmählich heller, das Bisdiphenyläthylen oxydiert sich schon durch den Luftsauerstoff unter diesen Umständen zu dem bei 84° schm. *Fluorenon*:



p-Oxyazobenzolsenzyläther, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$, wurde in üblicher Weise durch Erhitzen von 1 Mol. Oxyazobenzol mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Benzylchlorid in alkoh. Lsg. unter Zusatz von reichlich 1 Mol. Na in goldgelben Nadeln, F. 118°, gewonnen. p-Oxyazobenzolacetat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$, durch Erhitzen des Oxyazobenzols mit Essigsäureanhydrid erhalten, schm. nach 5-maliger Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus A. konstant bei 88–89°, Toluolasophenolacetat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, ebenso dargestellt und gereinigt, bildet orangefarbene Nadeln; F. 97–98°, Toluolasophenolbenzoat, durch Benzoylierung des Toluolasophenols erhalten, orangerote Prismen; F. 158°.

o-Benzochinondioxim, aus alkoh. Lsg. völlig rein u. geruchlos erhalten, reagiert schwach sauer u. ist etwa 100-mal so schwach als Essigsäure. In W. swl., werden seine gelbgefärbten Lsgg. blutrot mit wss. Alkalien und mit starken SS. In absol. äth. Lsg. entsteht leicht ein prächtig rotes, festes, unbeständiges Hydrochlorid.

Äth. Kaliummethylat fällt ein blutrotes, sich beim Trocknen zu *Benzofurazon* und Harz zersetzendes Kaliumsalz. Aus der roten Kaliumsalzlag. läßt sich carminrotes Mercurisalz, braunrotes Pb-Salz und rotes, äußerst leicht zersetzliches Ag-Salz ausfällen. Einleiten von trockenem NH_3 in die absol. Äth. Lag. des Dioxims bleibt ohne Wrkg. Ist aber W. oder A. zugegen, so bildet sich die blutrote Lag. des nicht isolierbaren Ammoniumsalzes, was darauf hinweist, daß diese roten Salze durch Umlagerung des gelben Chinondioxims entstanden sind. Beim Vers., aus dem Alkalisalzen Benzoyl- und Acetylderivate zu erhalten, entstand immer *Phenylfurazon*, wohl durch spontanen Zerfall der Acetylkörper nach folgender Gleichung:



Auch Alkylderivate ließen sich aus ähnlichem Grunde nicht erhalten.

Aus Tetrabrom-o-chinon und Benzylhydroxylamin entstand beim Kochen in wss.-alkoh. Lag. *Benzylhydroxylaminotribrom-o-chinon*, $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_3\text{N}$, orangegelbe Nadeln, F. 170° unter Verkohlung. β -Naphthochinondioxim- α -methyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NOCH}_3 \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$, der in völlig freiem Zustand bei 161° schm., ist hellgelb, in den zersetzlichen alkal. Legg. aber intensiv gelb. Seine *Benzoylverbindung*, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$, schwach gelbe Blättchen, F. 119°, aus der mit konz. H_2SO_4 wieder der ursprüngliche Äther entsteht. β -Naphthochinonmonooximbensyläther, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, aus dem Ag-Salz des α -Nitroso- β -Naphthols erhalten, goldgelbe Prismen, F. 101°. β -Naphthochinondioximbensyläther, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$, aus dem vorigen durch freies $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ in alkoh. Lag. entstehend, gelbe Prismen, F. 168°, l. in alkoh. KOH mit oranger Farbe, in konz. H_2SO_4 rot. *Benzoylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, schwach gelbe Nadelchen, F. 116°, ll. in den üblichen Mitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4153–75. 8/12. [20/11.] 1906.)

LEIMBACH.

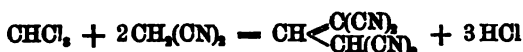
John Norman Pring u. Robert Salmon Hutton. *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen*. Die genannte Rk. ist bisher nur bei Temperaturen von 1200–1350° und unter der Einw. eines Kohlenbogens in einer Wasserstoffatmosphäre untersucht worden. Die Vff. ergänzen diese Beobachtungen jetzt, indem sie bei dazwischenliegenden Temperaturen arbeiten. Der App., mit Hilfe dessen der Kohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre auf jede beliebige Temperatur erhitzt werden kann, ist im Original abgebildet. Es wurde gefunden, daß bei 1700° Spuren von Acetylen entstehen, u. daß die Menge des Acetylens dann proportional der Temperatur bis 2800° wächst. Auch die B. von Methan wurde bei Temperaturen von 1000° aufwärts sorgfältig untersucht. Die Mengen waren meist viel niedriger, als BONE u. JERDAN (J. Chem. Soc. London 71. 41. 79. 1042; C. 97. I. 582; 1901. II. 576) gefunden haben, und scheinen um so geringer zu sein, je reiner der Kohlenstoff ist. (Proceedings Chem. Soc. 23. 260–61. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1591–1601. Nov. 1906. Manchester. Univ. Electro-chem. Lab.)

POERNER.

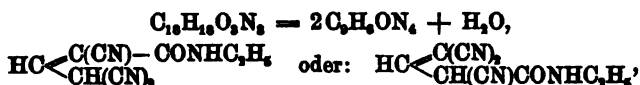
A. Kötz und W. Zörnig, *Das Verhalten des Chloroforms zu Methyl- und Methenylgruppen*. Einige Verbb. mit Methylengruppen, deren Wasserstoff durch benachbarte Gruppen acidifiziert ist, verhalten sich gegen Chloroform in Gegenwart von Natriumäthylat wie Acetessigester (OPPENHEIM, PFAFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 929) und Malonester (COUTELLE, GUTHZEIT, J. f. pr. Chem. [2] 73. 57; C. 1906. I. 819), d. h. 2 Mol. der Methylenverb. ersetzen die 3 Cl des Chlf.

Eine partielle Substitution von Cl in CHCl_3 gelingt durch Einw. von monoalkylierten Malonestern, also entsprechenden Methenylverb., in Ggw. von Äthylat, wobei nacheinander 2 Cl vertreten werden können, während das dritte so indifferent ist, daß es an der Rk. nicht teilnimmt. In gleicher Weise konnte aus Methylenjodid und Äthylmalonester Jodmethyläthylmalonester dargestellt werden; die Ersetzung beider J war bereits früher (AUWERS, LIEBIGS Ann. 235. 321) ausgeführt worden.

Experimenteller Teil. Gibt man zu einem Gemisch von Natriumäthylat aus 7 g Natrium in 150 ccm A. und 10 g *Malonitril* 10 g *Chloroform*, so tritt nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade eine sehr heftige Rk. unter Abscheidung von NaCl ein, die durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen zu Ende geführt wird. Man filtriert heiß und vers. die sich in der Kälte abscheidende gelbbraune Na-Verb. mit verd. HCl, wobei eine gelbe, in A. wl., aus Bzl. + Lg. in kleinen, gelben Krystallen vom F. 244° (Zers.) zu erhaltende Substanz gewonnen wird. Es wäre zu vermuten, daß dieser Körper das nach der Gleichung:



sich bildende Methenylbismalonitril ist; die Analyse liefert aber Zahlen für eine Substanz, welche aus dem Nitril unter Aufnahme von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entstanden ist. Sie wird als *Methenylbismalonitrilmonoimidäther*,



aufgefaßt, ohne daß es gelang, durch Verseifung die in ihr enthaltene S. darzustellen. Verss., *Benzylcyanid* mit CHCl_3 zu kondensieren, hatten keinen Erfolg. Die entsprechenden Rkk. mit Cyanessigester und Cyanacetamid (Gaz. chim. ital. 31. I. 176; C. 1901. I. 1094) sind von ERRARA ausgeführt worden.

Die Rk. zwischen Äthylat, CHCl_3 und *Desoxybenzoin* führt zu keiner Kondensation. Erwärmt man das Gemisch der Körper auf dem Wasserbade, so nimmt *Desoxybenzoin* an der Rk. nicht teil; es wird aber beim Erhitzen des Gemisches im Bombenrohr auf 150° zu *Stilben* reduziert. — Die Einw. von CHCl_3 auf *Acetylacetonatrium* unter Erhitzen auf 130° im Rohr führt zur B. des *5-Oxy-2,4-diacetyl-1-methylbensols*, welches aus dem Reaktionsgemisch durch verd. HCl als braunes Pulver gefällt und aus A. nach dem Kochen mit Tierkohle in langen, weißen Nadeln vom F. 112° erhalten wird. Der Verlauf ist also der gleiche wie bei der von CLAISEN ausgeführten Kondensation des Acetylacetons mit Orthoameisensäureester (LIEBIGS Ann. 297. 69; C. 97. II. 833), wobei auch das primäre Kondensationsprod., das Methenylbisacetylaceton, $\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{COCH}_3)_2 \end{array}$, isoliert werden konnte,

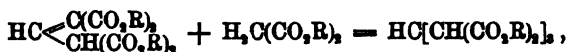
das dann erst in das Benzolderivat, $\text{CH} = \text{C}(\text{COCH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{C}(\text{COCH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \end{array}$, durch innere Kon-

densation übergeht. Das CHCl_3 muß auf das trockene Acetylacetonatrium einwirken, da sonst eine völlige Verharzung eintritt.

Das CLAISENsche Kondensationsverf. war von ERRARA zur Darst. des *Methenylbisdiketohydrinden* (Gaz. chim. ital. 32. II. 330; C. 1903. I. 586) benutzt worden. Derselbe Körper entsteht aus CHCl_3 , *Diketohydrinden* u. Alkoholat in sehr heftiger Rk. Vom abgeschiedenen NaCl wird heiß abfiltriert, der A. verdampft und die zurückbleibende schwarze M. mit verd. H_2SO_4 behandelt, wobei ein amorphes, hellrotes Pulver ausfällt, das aus Bzl. + Lg. umkrystallisiert, bei 303° schm.; es ist

swl. in A. und hat die Zus.: $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_5$. —

Darst. des *Jodmethyläthylmalonesters*, $CH_3J \cdot C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$. Trockener Natriumäthylmalonester aus 20 g Ester und 2,4 g Natrium wird mit 50 g CH_3J , 12 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten wird das Ganze mit W. versetzt, mit verd. HCl angesäuert u. ausgeäthert. Der äth. Extrakt wird nach dem Trocknen und Verjagen des Ä. im Vakuum fraktioniert; hierbei wird eine Fraktion vom $K_{P_{12}}$ 137—138° erhalten, deren Jodgehalt auf $C_9H_{10}O_4J$ stimmt. Es ist ein farbloses Öl, das sich beim Stehen bräunt. Mit *Methylenchlorid* scheint eine ähnliche Rk. eintreten, doch konnte das Prod. nicht isoliert werden. — Da COUTELLE u. GUTHZEIT (s. o.) *Methantrimalonsäureester* als Nebenprod. erhalten hatten, sollte versucht werden, Malonester an den *Dicarboxylglutaconsäureester* anzulagern:



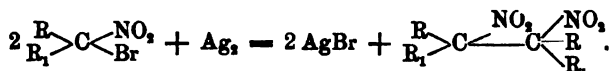
was aber nicht gelang, auch wenn man, um die Wrkg. des Natriumäthylats nicht abzuschwächen, *Benzylidicarboxylglutaconsäureester* verwendete. Im letzteren Falle trat vielmehr eine teilweise Zers. zu Benzylmalonester ein.

Einw. der Na-Verb. von alkylierten Malonestern auf $CHCl_3$. Zu trockenem Natriummethylmalonester aus 2,7 g Na u. 22 g *Methylmalonester* werden 20 g $CHCl_3$ gegeben, worauf nach 10 Min. die Rk. eintrat, die durch 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach Zusatz von W. und verd. H_2SO_4 wird dreimal ausgeäthert, mit $CaCl_2$ getrocknet und nach dem Abdampfen des Ä. im Vakuum fraktioniert. Neben unverändertem Ausgangsmaterial werden 2 Fraktionen erhalten, aus denen durch 2malige Dest. je ein Öl vom $K_{P_{12}}$ 129° und $K_{P_{12}}$ 171 bis 173° isoliert werden konnte. Das erstere ist *Methenyldichloromonomethylmalonester*, $C_6H_{10}O_2Cl_2 = Cl_2CHCH(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, das andere $C_{11}H_{16}O_2Cl = ClCH[C(CH_3)(CO_2C_2H_5)]_2$, *Methenylmonochlordimethylmalonester*. Die Ausbeuten können weder durch Anwendung von K oder Bromoform und Jodoform, noch durch Erhitzen unter Druck verbessert werden. Die Dichlorverb. erzeugt wohl beim Kochen mit NaOH, $AgNO_3$ und NH_3 einen Silberspiegel, kann aber weder durch Erhitzen mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat, noch durch Silberoxyd in den zugehörigen Aldehyd verwandelt werden, ebensowenig wie die Monochlorverb. durch Natriummalonester in Methenylmalonester übergeführt wird. Dieses Verhalten zeigt die geringe Reaktionsfähigkeit der Cl-Atome (cf. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1861; C. 1903. II. 285). — Analog den Methylderivaten werden *Methenyldichloromonopropylmalonester*, $C_{11}H_{16}O_2Cl_2 = Cl_2CHCH(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, farbloses Öl, $K_{P_{12}}$ 156—158°, und *Methenylmonochlordipropylmalonester*, $C_{11}H_{16}O_2Cl = ClCH[C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)]_2$, gelbes Öl, $K_{P_{12}}$ 210—213°, beim Erhitzen von $CHCl_3$ mit Natriumpropylmalonester auf 130° unter Druck erhalten; und ferner *Methenyldichloromonobenzylmalonester*, $C_{15}H_{18}O_2Cl_2 = Cl_2CHCH(CH_2C_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, Öl, $K_{P_{12}}$ 207—209°, u. *Methenylmonochlordibenzylmalonester*, $C_{18}H_{20}O_2Cl = ClCH[CH(CH_2C_6H_5)(CO_2C_2H_5)]_2$, Öl, $K_{P_{12}}$ 263—265°, aus $CHCl_3$ und Natriumbenzylmalonester. — *Monochlormalonester* reagiert nicht mit $CHCl_3$, sondern wird zum Teil in Ggw. von Alkoholat in Äthantetracarbonsäureester umgewandelt. Bromoform und Jodoform bewirkten hierin keine Veränderung. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 425—48. 30/11. [Sept.] 1906. Göttingen.)

FRANZ.

J. Bewad, *Über symmetrische, tertiäre α -Dinitroparaffine*. Während Dinitroparaffine, in denen die Nitrogruppen an einem C-Atom sitzen, schon lange bekannt und genau beschrieben sind, kennt man solche, in welchen sich die Nitrogruppen an benachbarten C-Atomen befinden, fast gar nicht. Vf. beschäftigte sich mit der

Einw. von metallorganischen Verbb. auf tertiäre α -Dinitroverb. von symmetrischer Struktur und sah sich genötigt, die einfachsten Repräsentanten dieser Klasse darzustellen. Die Aufgabe ließ sich am besten derart lösen, daß man Halogennitroparaffine in Rk mit molekularem Silber brachte:



Mit A. Pirinaki. Das *symmetrische, tertiäre α -Dinitrohexan* (2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan), $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot (NO_2)C(CH_3)_2$. Man schüttelt Bromnitropropan mit der doppelten bis dreifachen Menge molekularen Silbers im Verlaufe von 36–48 Stdn., extrahiert die Dinitroverb. mit Ä., u. krystallisiert wiederholt aus h. Ä., Bzl. oder Chlf. um. Lange Nadeln oder Täfelchen vom F. 210,5–211,5° in offener, 108–109° in zugeschmolzener Capillare. Aus 10 g Ausgangsmaterial erhält man 5,24 g Dinitroprod. Die Verb. ist bereits von N. ZELINSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26. 610) durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des 2-Nitropropanes dargestellt worden; auch M. KONOWALOW hat sie in geringer Menge gewonnen (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25. 498; 37. 1121; C. 93. II. 1083; 1906. I. 1731). — Das Dinitroprod. wurde durch Eg. und Zinkstaub oder Sn + HCl in alkoh. Lsg. reduziert. Das resultierende *2,3-Dimethyl-2,3-diaminobutan*, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot (NH_2)C(CH_3)_2$, ist eine krystallinische Masse vom F. 97–99°, Kp₇₄₀. 147–149°. — Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$; bei 310° sich zers. Nadelchen. — $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$; orangegelbe Nadeln oder Täfelchen; ll. in k. W., wl. in A. — $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot 4H_2O$; strohgelbe Prismen. Beim Erhitzen des salpetrigsauren Salzes des Diamins erhält man Pinakon, das in Pinakolin übergeht; mit Hydroxylamin entsteht das Pinakolin-oxim vom F. 76–76,5°. Aus diesen Tatsachen erhellt die Struktur der obigen Verb.

Das *symmetrische, tertiäre α -Dinitrooctan* (3,4-Dimethyl-3,4-dinitrohexan), $(C_2H_5)_2C(NO_2) \cdot (NO_2)C(C_2H_5)_2$. 10 g 2-Brom-2-nitrobutan werden mit 19 g molekularem Silber 2 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Das Reaktionsprod. wird mit Ä. extrahiert. Die Dinitroverb. krystallisiert in farblosen Täfelchen vom F. 79–80°; ll. in A. und Ä., Chlf., Bzl., CS₂; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verb. wird durch Sn + HCl in Alkohol zum *3,4-Dimethyl-3,4-diaminoheptan*, $(C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot (NH_2)C(C_2H_5)_2$, reduziert. Von diesem konnten dargestellt werden: Das Chlorhydrat, bei 270° zersetzlich. — Das Chloroplatinat, $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 5H_2O$, orangefarbene Nadeln. — Das Chloraurat, $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot 2H_2O$; gelbe, in W. und A. l. Nadelchen.

An Stelle von Ag versuchte Vf., für die obigen Rkk. Zn oder Fe anzuwenden; die Rk. ging in gleicher Richtung vor sich; die Ausbeute hingegen war wenig befriedigend. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 799–809. 1/12. [2/4.] 1906. Warschau. Chem. Lab. d. Polytechn.) LUTZ.

James Wright Lawrie, *Über die Konstitution der Acetylidverbindungen*. Schon vor längerer Zeit kam NEF (LIEBIGS Ann. 298. 332; C. 98. I. 186) zum ersten Male zu der Folgerung, daß gewisse Halogensubstitutionsprodd. des KW-stoffes C_2H_2 , Acetylidverbindb. wären, die zweiwertigen C enthalten. Es erschien damals wahrscheinlich, daß 2 Reihen von Substitutionsprodd. von C_2H_2 vorhanden, wären und zwar Monohalogenacetylene, $XC \equiv CH$ und entsprechende halogensubstituierten Acetylidene $HXC \equiv C$, bzw. dihalogensubstituierte Acetylene $XC \equiv CX$ und isomere dihalogenierte Acetylidene $X_2C \equiv C$. Es hat sich nun herausgestellt, daß alle sogenannten mono- und dihalogenierten Acetylene Acetylidverbindb. sind.

NEF (l. c.) hat gezeigt, daß Perhalogenacetylene $X_2C \equiv CX_2$ bei Einw. von

alkoh. KOH 2 Halogenatome abspalten. Tetraiodacetylen gibt dabei die Verb. C_2J_4 , während aus Tetrabromacetylen das entsprechende Alkoholat, u. zwar Dibromvinyläthyläther, $C_2Br_2HOC_2H_5$, entsteht. Daß die Konstitution der letzteren Verb. der Formel $Br_2C=CHOC_2H_5$ entspricht, wurde mit Sicherheit festgestellt. NEF nimmt deshalb an, daß zuerst Dibromacetyliden gebildet werde, das wegen seiner außerordentlichen Reaktivität sofort A. unter B. des unsymmetrischen Dibromvinyläthyläthers addiere. Zahlreiche Verss., das Dibromacetyliden zu isolieren, verliefen negativ. Vor kurzem hat LEMOULT (C. r. d. l'Acad. des sciences 196. 1333; C. 1903. II. 102) durch Einw. von alkoh. KOH auf Tribromäthylen eine Verb. erhalten, die er als Dibromacetylen, $BrC \equiv CBr$, ansieht. Die Unterss. des Vfa. haben mit Sicherheit ergeben, daß die Verb. tatsächlich *Dibromacetyliden*, $Br_2C \equiv C$, ist, dessen Darst. von NEF vergeblich versucht worden ist. Daß beide Br-Atome an ein C-Atom gebunden wird, geht aus folgendem hervor. HJ wird bei gewöhnlicher Temperatur addiert. Das entstandene Additionsprod. ist *Dibromjodäthylen*, $Br_2C \equiv CHJ$, da es erstens durch rauchende HNO_3 bei -10° glatt in J_2 und Dibromessigsäure umgewandelt wird, und zweitens bei Einw. von alkoh. Natriumphenolat in guter Ausbeute *unsymmetrischen Dibromvinylphenyläther*, $Br_2C \equiv CHOC_6H_5$, gibt. Daß im Dibromvinylphenyläther beide Br-Atome an ein C-Atom gebunden sind, ergibt sich daraus, daß bei Einw. von rauchender HNO_3 bei -10° isomere *nitrierte Dibromessigsäurephenylester*, $Br_2CHCO_2C_6H_5(NO_2)$, entstehen, die bei Einw. von NH_3 die isomeren Dinitrophenole und Dibromacetamid geben. Da die Identität des Dibromacetylidendijodids $Br_2C \equiv CJ_2$ mit dem von NEF aus Dijodacetyliden u. Brom dargestellten Dijodacetylidendibromid nachgewiesen werden konnte, so ist auch die Konstitution des Dijodacetylidens als der Formel $J_2C \equiv C$ entsprechend sichergestellt. NEF (l. c.) hat gezeigt, daß *Bromacetyliden* $BrCH \equiv C$ zu formulieren ist, da es mit Jod ein Additionsprod. $BrCH \equiv CJ$, gibt, aus dem bei Einw. von alkoh. KOH oder Kaliumacetat KBr und Dijodacetyliden entsteht. Daß der von WALLACH (LIEBIGS Ann. 300. 88) als Chloracetylen angesehenen Verb. gleichfalls die Äthylidenformel $ClCH \equiv C$ zuzuerteilen ist, geht aus der vollkommenen Analogie ihres chemischen u. physikalischen Verhaltens mit dem des Bromacetylidens hervor. Alle bekannten mono- und dihalogensubstituierten Acetylene gehören demnach der Acetylidenreihe an. Die entsprechenden Derivate des Acetylens sind unbekannt, u. es erscheint äußerst unwahrscheinlich, daß überhaupt eine solche Verb. isoliert werden kann.

Experimentelles. *Dibromacetyliden*, $Br_2C \equiv C$, Kp. 76° , D. ca. 2, wurde aus Tribromäthylen und 1,5 Mol. KOH in k. alkoh. Leg. nach den Angaben LEMOULTS dargestellt. Die Verb. hat einen äußerst unangenehmen Geruch, der, wie beim Dijodacetyliden an Isonitril erinnert, ist stark giftig, verursacht Kopfschmerzen, Atembeklemmungen und merkbare Gedächtnisschwäche. Ohne die geringsten Anzeichen kann es in einer CO_2 - oder N-Atmosphäre mit furchtbarer Heftigkeit explodieren, was zweifellos durch die Ggw. geringer Spuren von O, veranlaßt wird. Bei sorgfältigstem Ausschluß jeder Spur von O, ist ein gefahrloses Experimentieren mit dieser Verb. und den anderen halogensubstituierten Acetylidenen möglich, doch ist die ständige Ggw. von mindestens 2 Personen erforderlich, und durch besondere Vorsichtsmaßregeln muß dafür Sorge getragen werden, daß die Dämpfe niemals eingeatmet werden können. Die meisten Verss. wurden mit rohem Dibromacetyliden ausgeführt. Rohes Dibromacetyliden, das unverändertes Tribromäthylen u. Spuren von Bromessigester und unsymmetrischen Dibromvinyläthyläther enthält, kann leicht auf folgende Weise erhalten werden. 26,5 g Tribromäthylen und 1,5 Mol. KOH (10,5 g 82%iges KOH) werden in einer N-Atmosphäre mit 35–50 g 95%igen A. versetzt und das Gemisch durch fließendes W. oder durch Schütteln in einem Behälter mit Eiswasser gekühlt. Man verwendet am besten einen 1 l fassenden Scheidetrichter, der mit einem doppeldurchbohrten Kautschukstopfen versehen ist, dessen

eine Bohrung einen kleinen Tropftrichter enthält, während sich in der anderen ein Glashahn befindet. Nach 2 Stunden werden 400—500 ccm luftfreies W. langsam zugesetzt. Es scheiden sich dann 12,1 g des rohen Dibromacetylidens am Boden aus und können in einem mit CO_2 gefüllten Kolben abgelassen werden. Aus diesem destilliert nur reines Dibromacetyliden (7 g) über (in CO_2 -Atmosphäre) wenn der Kolben in einem auf 100—120° erhaltenen Ölbad erhitzt wird. 2stündiges Stehen des Reaktionsgemisches liefert die besten Ausbeuten. Das Prod. enthält dann nur Spuren Monobromacetyliden. Bei längerem Stehen der alk. Lsg. wird das Dibromacetyliden allmählich in Bromacetyliden umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt noch schneller beim Erwärmen. Dies ist der Grund, warum es NEF nicht gelang, Dibromacetyliden zu isolieren. — *Dibromjodäthylen*, $\text{Br}_2\text{C}=\text{CHJ}$. B. Rohes Dibromacetyliden aus 28,5 g Tribromäthylen versetzt man unter Kühlung mit Eiswasser mit 40 g wss. HJ (D. 1,96), die vorher durch 2 g roten P von jeder Spur freien Jods befreit werden muß. Nach 2stdg. Stehen in einer CO_2 -Atmosphäre wird W. zugesetzt, das Öl durch Ä. isoliert u. bei vermindertem Druck dest. $K_{p_{15}}$ 91°, D_{20}^{25} 2,952. Neben 10 g Dibromjodäthylen wurden 3 g Dibromdijodäthylen (F. 95°) isoliert. Wenn die HJ nicht von freiem Jod befreit wird, so erhält man praktisch nur Dibromdijodäthylen.

Bei Verss. zur Oxydation des Dibromacetylidens mit trockenem O_2 in trockenem Ä. blieb die Verb. in der Hauptsache unverändert. Dagegen wird O_2 aufgenommen, wenn die Einw. in absol. A. erfolgt. Es werden dann ca. 78,4% der Verb. entsprechend der Gleichung $2 \text{Br}_2\text{C}_2 + \text{O}_2 = \text{Br}_4\text{C}_2 + 2 \text{CO}$ in Perbromäthylen u. Kohlenoxyd umgewandelt, 15,54% gehen in Oxalylbromid, BrCOCOCBr , über, und 6,06% werden entsprechend der Gleichung:



in Dibromessigsäureäthylester umgewandelt.

Dibromvinylphenyläther, $\text{Br}_2\text{C}=\text{CCHOC}_6\text{H}_5$, wurde durch Einw. von alkoh. Natriumphenolat auf unsymm. Dibromjodäthylen und außerdem entsprechend den Angaben NEFs (l. c.) aus Tribromäthylen dargestellt. $K_{p_{25}}$ 143°, F. 38—39°, D_{20}^{25} 1,799, hat einen süßlichen Geruch. Gibt sehr leicht ein Br-Atom ab. Bei kurzem Erhitzen auf 100° mit A., W., Essigsäure wird HBr abgespalten u. neben Phenol immer Bromessigsäure oder deren Äthylester gebildet. Es muß angenommen werden, daß, ebenso wie bei dem analogen Dibromvinyläthyläther (vgl. NEF l. c.), entsprechend der Gleichung $\text{Br}_2\text{C}=\text{CHOC}_6\text{H}_5 = \text{BrC}\equiv\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{HBr}$ Bromphenoxyacetylen als Zwischenprod. gebildet wird. Verss., dieses Zwischenprod. zu isolieren, verliefen negativ. — Bei 5stündigem Erhitzen von 10 g Dibromvinylphenyläther mit 8 g Eg. im Rohr auf 100° wurden 5,7 g *Bromessigsäurephenylester* (vgl. KUNKELL und SCHEVEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 172), erhalten. $K_{p_{25}}$ 140°, F. 32°. (Amer. Chem. J. 36. 487—510. November. 1906. University of Chicago. Kent-Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Emil Bose, *Calorimetrische Studien. I. Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen, sowie Gemischen von Wasser und Alkoholen und von Alkoholen untereinander*. Um die NERNSTsche Gleichung, die den Zusammenhang zwischen Mischungswärme und den Dampfspannungen der Komponenten und der Mischung gibt, prüfen zu können, bestimmt Vf. sorgfältig spezifische Wärmen von Alkoholen gemeinsam mit A. Müller nach der elektrischen Methode. Das Calorimeter ist, um auch bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, von einer völlig verschließbaren Hülle umgeben, durch die W. von bestimmter Temperatur zirkuliert. Um möglichst wenig Zugänge zum Calorimeter zu brauchen, sind Thermometer, Rührer und Heizspirale zu einem thermometrischen Heizrührer vereinigt.

Äthylalkohol. Die älteren Resultate für die spezifische Wärme lassen sich in XI. 1.

der Formel $c = 0,5323 + 0,002518 t$ zusammenfassen. Vff. finden dagegen Werte, die sich gut durch $c = 0,5396 + 0,001698 t$ wiedergeben lassen. — *n-Propylalkohol*. Vff. finden $c = 0,5279 + 0,001692 t$. Die Temperaturkoeffizienten von c sind für diese beiden Alkohole nahezu gleich. — *Methylalkohol*.

$$c = 0,5634 + 0,002715 t - 0,0000376 t^2.$$

Wegen der Flüchtigkeit dieser Verb. sind diese Zahlen vielleicht etwas ungenauer.

Es werden ferner die spezifischen Wärmen von Gemischen von *Äthylalkohol-W.*, *Propylalkohol-W.*, *Methylalkohol-W.* bestimmt. Ebenso von Gemischen zweier Alkohole miteinander, von *Äthyl- und Propylalkohol*, von *Äthyl- und Methylalkohol* und von *Propyl- und Methylalkohol*. Die Resultate sind in einer großen Reihe von Tabellen und Kurven des Originals zusammengestellt. Für die Gemische zweier Alkohole ist die spezifische Wärme nahezu gleich der aus den c -Werten der Komponenten nach der Mischungsregel berechneten; für solche Gemische ist also nach den thermodynamischen Prinzipien der Temperaturkoeffizient der Mischungswärme sehr klein. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 278—308. [16/6. 1906.*]) BRILL.

Emil Bose, Calorimetrische Studien. II. Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit Wasser und beim Vermischen zweier Alkohole. Gemeinsam mit Margrete Bose hat Vf. weiterhin (cf. vorsteh. Ref.) calorimetrisch die Temperaturänderung beim Mischen von Alkoholen untereinander und mit W. gemessen. Es wird ein im Prinzip dem in der ersten Arbeit beschriebenen ähnliches Calorimeter benutzt. Eine Reihe von Tabellen des Originals gibt die Resultate wieder. Für *Äthylalkohol-W.-Gemisch* ist die Wärmetönung bei 0° ziemlich groß, nimmt aber mit steigender Temperatur stark ab, und über 40° wird sie bei den alkoholreichen Mischungen negativ. Für das System *Propylalkohol-W.* fängt die Wärmetönung für alkoholreiche Gemische schon bei 0° an negativ zu werden, und bei Temperaturen über 44° werden auch die alkoholärmsten Gemische unter Wärmeabsorption gebildet. Bei *Methylalkohol-W.-Gemischen* findet kein Vorzeichenwechsel der Mischungswärme statt. Die Wärmetönungen beim Mischen zweier Alkohole (*Methyl- und Äthyl-*, *Methyl- und Propyl-*, sowie *Äthyl- und Propylalkohol*) sind sehr klein u. nur wenig von der Temperatur abhängig. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 309—34. [28/7. 1906.*]) BRILL.

Emil Bose, Calorimetrische Studien. III. Das gewonnene Beobachtungsmaterial (cf. vorst. Reff.) wird zunächst verwendet, um die thermodynamische Beziehung zu prüfen, wonach die Differenz der spezifischen Wärmen der ungemischten Substanzen und des Gemisches gleich sein muß der Änderung der Mischungswärme mit der Temperatur. Für die Verss. nahe bei 0° ist die Übereinstimmung zwischen dem aus dieser Beziehung berechneten und den beobachteten Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen eine sehr gute. Bei höheren Temperaturen wird diese Übereinstimmung immer schlechter, besonders für *Methylalkohol-W.-Gemische*. Das dürfte zum größten Teil auf Ungenauigkeiten in der Best. der c -Werte (Flüchtigkeit der Substanzen) zurückzuführen sein. — Aus der NERNSTschen Gleichung für Mischungswärmen folgt für den einfachen Fall des *Methylalkohol-Äthylalkohol-Gemisches* (geradliniger Verlauf der Partialdruckkurven u. der Dampfdruckkurven des Gemisches), daß die Mischungswärme dieser Alkohole in einem kleinen Temperaturbereich nahezu Null ist. Das stimmt mit den Beobachtungen überein. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 335—50. [28/7. 1906.*]) BRILL.

Th. Van Hove, Über eine neue Darstellungsmethode einiger einfacher Äther.

Es ist eine von REYNOSO aufgefundene Tatsache, daß Morphin- und Cinchoninchlorhydrat, mit Alkohol auf 200° erhitzt, zur Bildung von Äther Anlaß geben. ODDO (Gas. chim. ital. 31. I. 285; C. 1901. II. 180) stellte fest, daß unter den Metallsalzen die leicht hydrolysierbaren ebenso wirken, und SWAERTS fand, daß die Chlorhydrate seiner fluorierten Amine (Bull. Acad. roy. Belgique 1904. 955; C. 1904. II. 1377), mit Alkohol über 150° erhitzt, Äther, bisweilen mit theoretischer Ausbeute, bilden helfen. Der Verfasser hat im *Chinolinchlorhydrat* eine für die Verwandlung von A. in Ä. besonders wirksame Substanz gefunden. Aus 16 g Äthylalkohol erhielt er mit $\frac{1}{100}$ Mol. dieses Chlorhydrates bei 180° in 48 Stunden 6,84 g Ä., in 96 Stunden 9 g Äthyläther. Zur Darst. von n. Propyläther erhitzte Vf. 50 g Propylalkohol mit 10 g $C_6H_7N \cdot HCl$ 6 Tage im Rohr auf 180°, trennte die leichtere der zwei entstehenden Schichten ab, wusch sie mit W. aus u. erhielt schließlich nach ziemlichen Verlusten durch Waschen und Dest. 35% chemisch reinen Propyläther, Kp. 91—91,2°, D^{15}_4 0,7465. Als Nebenprod. zu etwa 4% bildete sich bei der Rk. eine Fl. mit 40,17% Cl, Kp. 48—52°, D^{17} 0,873, wahrscheinlich Propylchlorid. Das Chinolinchlorhydrat erfährt bei der Rk. eine teilweise Verwandlung in Di- u. Tripropylchinolinchlorhydrat. Das *Dipropylchinolin*, $C_6H_4N(C_3H_7)_2$, sd. ohne Zers. bei 329° (korr.), sein in W. swl. Pikrat, $C_{18}H_{19}N \cdot C_6H_5O(NO_2)_2$, schm. bei 189—190°, das *Chromat* ist ll. in W.; das *Tripropylchinolin*, $C_6H_4N(C_3H_7)_3$, sd. ohne Zers. bei 348° (korr.), sein Pikrat schm. bei 133—134°. Ein drittes Umwandlungsprod. des Chinolins war nicht destillierbar, lieferte eine sehr stark fluoreszierende Lsg. in Xylol, aus seiner Lsg. in A. aber fiel mit Pikrinsäure ein gelbbraunes, amorphes Pulver aus. Außerdem konnte nichts bestimmt werden.

Isoamyläther, $C_{10}H_{22}O = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2O$. B. wie bei dem Propyläther. Ausbeute 53%, der Theorie. Kp. 172,2°, D^{15}_4 0,7787. Nebenprod. in geringer Menge war Amylen. Das Chinolin war auch hier wieder mit dem A. in Rk. getreten. Das etwas fluoreszierende Pikrat des Diamylchinolins schm. bei 180°. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 650—68. 15/10.* [1/8.] 1906. Gent. Lab. f. allg. Chem. der Univ.) LEIMBACH.

Berthelot, *Beobachtungen über die Gleichgewichte bei der Esterbildung und über die wechselseitige Verdrängung zwischen dem Glycerin und den anderen Alkoholen*. Unter Bezugnahme auf seine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete weist Vf. darauf hin, daß die neuen Bezeichnungen „Hydrolyse“ und „Alkoholyse“ gleichbedeutend sind mit den älteren Ausdrücken von der Spaltung durch W. oder A., daß sie weder in bezug auf die Tatsachen, noch auf deren Erklärung etwas Neues bringen, und daß das Wort „Katalyse“ lediglich die Ausdrücke von der Kontakt- oder Gegenwartswirkg. ersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 717—18. [12/11.* 1906.])

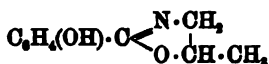
DÜSTERBEHN.

Prafulla Chandra Ray und Patichanan Neogi, *Über die Einwirkung der Alkylsulfate auf die Nitrite der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle*. Bei der Einw. der Natrium-, Kalium-, Barium- und Calciumsalze der Äthylschwefelsäure auf die Nitrite der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle entsteht Äthylnitrit und Nitroäthan. Bei der Rk. zwischen Kaliumäthylsulfat und Kalium- oder Natriumnitrit entstanden auch kleine Mengen Nitrobutan. (Proceedings Chem. Soc. 22. 259—60. 26/10. 1906.) POSNER.

Otto Diels und Erich Beccard, *Zur Kenntnis acylierter Allylamine*. Senföle reagieren mit organischen SS. unter B. von Kohlenstofforysulfid und alkylierten Säureamiden. Das aus Benzoesäure und Allylsenföhl erhaltene *Allylbensamid* sollte in Halogenide überführt, und diese mit Na-Malonester zur Darst. von Amino- und Oryaminsäure umgesetzt werden. Das Allylbensamid erwies sich als nicht ge-

eignet für diese Vers., da es durch Halogenwasserstoff größtenteils in das 5-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydrooxazol umgelagert wird. Auch das von den Vf. dargestellte *Salicylsäureamid* ließ sich aus dem gleichen Grunde für weitere synthetische Vers. nicht verwenden. — Dagegen lagert das *Allylhippuramid* HBr und Br an. — Das *Dibrompropylhippuramid* wird durch Na-Malonester oder Na-Alkoholat unter HBr-Abspaltung in das *Bromallylhippuramid* übergeführt, das durch Ozon zum *Hippurylglycin* oxydiert wird.

Das aus Salicylsäure und Allylsenföhl bei 140° dargestellte *Allylsalicylamid*, $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, krystallisiert aus h. PAe. in Nadeln; F. 52° (korr.); all. in fast allen organischen Lösungsmitteln; fast unl. in PAe., reichlicher in der Wärme; wl. in h. W.; l. in Alkalien und Sodalg.; rötet blaues Lackmuspapier; die wss. Lag. wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — *Dibrompropylsalicylamid*, $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, aus der Allylverb. u. Br in Chlf. erhalten; Nadeln aus absol. A. durch Essigester, F. 187° (korr.); wl. in A., reichlicher beim Erwärmen; wl. in Essigester, kaum l. in PAe., Chlf. und Bzl.; zers. sich beim Erhitzen mit A. oder Methylalkohol. — Bei 4-stdg. Erhitzen der Allylverb. mit konz.



HCl im Rohr auf 100° wird das 5-Methyl-2-oxyphenyl-4,5-dihydrooxazol (s. Formel) als salzsaures Salz gewonnen; hellgelbes Öl von charakteristischem Geruch. — $C_{10}H_{11}O_2N \cdot HCl$. Nadeln aus A. durch Ä. gefällt, F. 161° (korr.). — K-Salz. Derbe, oft sternförmig angeordnete Nadeln. — Pt-Salz. Sternförmig angeordnete, gelbe Blättchen. — Bei 6-stdg. Erhitzen von Hippursäure mit Allylsenföhl auf 130° entsteht das *Allylhippuramid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$; Aggregate von unregelmäßig geformten Blättchen aus Aceton, F. 138,5° (korr.); ll. in A. und Methylalkohol, l. in Chlf., all. in w. Aceton u. Essigester, fast unl. in Ä. und PAe. — HBr-Salz. Krystalle aus Essigester, F. 140°; wird durch W. in HBr und Allylhippuramid gespalten. — Bei 3-stdg. Erhitzen des Allylhippuramids mit gesättigtem Eg.-HBr im Rohr auf 60° wird das *Brompropylhippuramid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2$, erhalten; rechtwinklige Täfelchen aus Essigester, F. 128° (korr.), ll. in Eg., h. A., l. in Aceton; w. Essigester löst sich in ca. $\frac{1}{6}$ seines Gewichts auf. — Die Allylverb. gibt mit Brom in Chlf. unter Einkühlung das *Dibrompropylhippuramid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$; zu Drusen vereinigte Nadeln aus Aceton, F. 121° (korr.), all. in w. Aceton, A. und Essigester; wl. in h. W.; swl. in Ä. u. PAe. — Beim Kochen der Dibromverb. in A. mit einer alkoh. Lag. von Na-Alkoholat entsteht das *Bromallylhippuramid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$; Täfelchen aus A., F. 167°; l. in ca. 3 Tln. sd. A. und 15 Tln. k. A.; kaum l. in Ä. u. PAe.; wl. in k. W. — Bei 3-stdg. Einleiten von Ozon in die wss. Suspension des Bromallylhippuramids bei 40–50° wird das *Hippurylglycin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (F. 206°), erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4125–32. 8/12. [26/11.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

P. Lemoult, *Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger Amine* (vgl. S. 75). Im weiteren Verlauf seiner thermochemischen Unters. hat Vf. die Verbrennungswärmen einer Reihe von Aminen experimentell bestimmt und die gefundenen Werte mit den berechneten verglichen. Die ersten Glieder der primären, sekundären und tertiären Amine wurden von neuem in den Kreis der Unters. mit einbezogen.

Die 4 isomeren primären Butylamine besitzen also die gleiche Verbrennungswärme. Die Ggw. einer Doppelbindung im Allylamin beeinflusst die Berechnung in keiner Weise. Die Differenz zwischen den Homologen bleibt zuerst etwas hinter der Theorie (157 Cal.) zurück, erreicht diesen Wert aber bald. Die ersten Glieder zeigen auch bei den Aminen gegen den berechneten Wert einen Überschuss an

Energie, welcher allmählich verschwindet, indessen hier besonders groß — 22 Cal. bei den primären, 15 Cal. bei den sekundären und 8 Cal. bei den tertiären

	Bildungswärme	Verbrennungswärme	
		gemessen	berechnet
<i>Methylamin</i>	+ 8,7 Cal.	258,1 Cal.	236 Cal.
<i>Äthylamin</i>	20,2 "	409,9 "	393 "
<i>Propylamin</i> , n.	33,1 "	560,3 "	550 "
<i>Butylamin</i> , n.	43,5 "	713,2 "	707 "
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$	44,7 "	712 "	707 "
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	42,7 "	714 "	707 "
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$	40,7 "	716 "	707 "
<i>Isoamylamin</i>	50,2 "	869,8 "	864 "
<i>Hexylamin</i>	57,2 "	1026,1 "	1021 "
<i>Heptylamin</i>	63,6 "	1183 "	1178 "
<i>Anilin</i>	— 8,5 "	815,3 "	801 "
β - <i>Naphthylamin</i>	— 14,9 "	1268,4 "	1264 "
<i>Benzylamin</i>	+ 9,6 "	961 "	958 "
<i>Camphylamin</i>	+ 67,9 "	1530,6 "	1539 "
<i>Allylamin</i>	— 2,4 "	526,8 "	523 "
<i>Dimethylamin</i>	+ 12,2 "	418,2 "	403 "
<i>Diäthylamin</i>	30,1 "	726,1 "	717 "
<i>Diisobutylamin</i>	56,3 "	1353,6 "	1345 "
<i>Diisoamylamin</i>	69,6 "	1666,9 "	1659 "
<i>Diphenylamin</i>	— 26,1 "	1537,2 "	1533 "
<i>Benzyläthylamin</i>	+ 8,6 "	1288,6 "	1282 "
<i>Dibenzylamin</i>	— 23,2 "	1860,9 "	1847 "
<i>Trimethylamin</i>	+ 15,1 "	578,3 "	570 "
<i>Triäthylamin</i>	42,6 "	1040,7 "	1041 "
<i>Trisobutylamin</i>	91,5 "	1971,6 "	1983 "
<i>Trisoamylamin</i>	96,7 "	2456,3 "	2454 "
<i>Tribenzylamin</i>	— 57,3 "	2762,1 "	2736 "

Aminen — ist. In Übereinstimmung hiermit besitzt das *Ammoniak* einen Energieüberschuß von 22,3 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 746—49. [12/11.* 1906].)

DÜSTERBEHN.

G. Grassi, *Hydrogenierung des Hexamethylentetramins durch Katalyse*. Im Anschluß an Vers. von Vf. und MOTTA (Gaz. chim. ital. 29. I. 33; C. 99. I. 879) berichtet Vf. über die Reduktion von *Hexamethylentetramin* mit Zinkpulver u. KOH, wobei aber, wie in saurer Lsg., eine Spaltung in *Trimethyl-* u. *Methylamin* eintrat. Bei Reduktion nach der SABATIER-SENDERENSSchen Methode zerfällt das Hexamethylentetramin, ein Beweis für die ihm von LÖSEKANN (Chem.-Ztg. 14) gegebene Formel, in *Trimethylamin*, *Ammoniak* u. *Methan*. Im H-Strom ist die Base ohne jede Zers. flüchtig; sie sublimiert in glänzenden, farblosen, monometrischen (DI FRANCO) Krystallen (Rhombendodekaedern). Zur Darst. des pyrophorischen reinen Nickels empfiehlt Vf., vom Oxalat auszugehen. Die wss. Lsg. der Oxalsäure wird in die neutrale oder saure Lsg. des auf 100° erhitzten Nickelsalzes gegossen, das krystallinische Oxalat alsdann mehrmals gewaschen und bis zur neutralen Rk. dekantiert, abgesaugt, bei 100° getrocknet u. durch Erhitzen im H-Strom bis gegen 280° reduziert oder noch besser zuvörderst in einer Eisenschale durch Glühen in das Oxyd umgewandelt. H wurde aus Arsenwasserstoff beim Durchleiten durch eine 5%ig. HgCl₂-Lsg. bereitet und durch Durchstreichen einer sauren K₂Cr₂O₇-Lsg., konz. H₂SO₄, Natronkalk und CaCl₂ gereinigt. Die Base wurde mit Ni gemischt und im H-Strom auf 80° erhitzt. Die Analyse nach der Methode DUVILLIER (Ann.

Chim. Phys. [5] 1881. 239) oder direkt mittels des DRAGENDORFF'schen Reaktives, besw. eudiometrisch ergab, daß das Hexamethylentetramin entsprechend der Gleichung: $N(CH_2 \cdot N : CH_2)_3 + 9H_2 = N(CH_2)_6 + 3NH_3 + 3CH_4$ in Trimethylamin, Ammoniak u. Methan zerfällt. (Gas. chim. ital. 36. II. 505—11. 9/11. [Juli] 1906. Catania. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Giacomo Ciamician u. Paolo Silber, *Über die Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak*. (Vgl. S. 91.) Die Verss. ergaben, daß bei langsamer Einw. von verd. 3%, ig. HCN auf Aldehydammoniak wesentlich andere Resultate erhalten werden als beim raschen Arbeiten in der Wärme und in konzentrierter Lsg. Auf diese Weise wurden u. a. die beiden isomeren α -Imidodipropionsäuren erhalten, die nach dem Vorgange F. FISCHER'S als *A*- α -Imido-, F. 255° und *B*- α -Imidodipropionsäure, F. 235°, unterschieden wurden. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer Derivate:

Verbb.	A- α -Imidodipropionsäure	B- α -Imidodipropionsäure
Säure	F. 254—255°	F. 234—235°
Ba-Salz, sauer	büschelförmige Nadeln	gummiartig
Ba-Salz, neutral	l. in k. W.	unl. in k. W.
Ag-Verbb.	$C_6H_{11}O_4NaAg + AgNO_3$	$2C_6H_{11}O_4NaAg + AgNO_3$
Neutrales Ag-Salz	gelatinöse, amorphe Fällung	amorphe, pulverige Fällung
Diäthylester	Kp. ₁₅ , 123—124°	Kp. ₁₅ , 121—122°, F. -5°
Nitrosoverb. d. Diäthylesters	Kp. ₁₈ , 177°	Kp. ₁₇ , 163—164°
Monamid	$C_6H_{11}O_4N$, F. 232°	$C_6H_{11}O_4N + 1\frac{1}{2}H_2O$, F. 210°
Imid	—	F. 186°
Nitril	F. 68°	—

Wahrscheinlich stellt die S., F. 255° die *r*-, u. die S., F. 234—235°, die *i*-Form dar. Verss. mit *Isovaleraldehydammoniak* und HCN ergaben bisher kein positives Ergebnis.

Experimenteller Teil. I. Verss. im Licht. Je 70 g Aldehydammoniak wurden mit je 1 l 3%, ig. HCN im Licht im zugeschmolzenen Kolben stehen gelassen. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Blutkohle behandelt, das strohfarbene Filtrat auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck, dann über H_2SO_4 eingedunstet, der Rückstand am Rückflußkühler mit absolutem A. in einen dicken unl. (A) und einen l. (B) Anteil zerlegt. Aus A wurde das Amid der α -Imidodipropionsäure, F. 232°, abgeschieden; in seinen Mutterlaugen finden sich außer diesem Körper noch geringe Mengen des isomeren Amids, F. 210°, sowie von *Alamin*. Aus B wurde durch Fällen mit Ä. das bei 210° schm. Amid und durch Behandlung mit Bzl. das Imid, F. 186°, erhalten. Die Ausbeuten betrugen im Mittel auf je 70 g Aldehydammoniak 9,9 g Amid, F. 232°, im Anteil A und 9 g Amid, F. 210°, im Anteil B. — *Monamid* der α -Imidodipropionsäure, $C_6H_{11}O_4N$, aus W. hexagonale Tafeln, unl. in gewöhnlichen Solvensien; die wss., saure Lsg. gibt eine intensive Biuretrk. — *Alamin*, $C_6H_9O_4N$, Warzen, F. 270°. — α -Imidodipropionsäure, $C_6H_{11}O_4N$. B. aus dem entsprechenden Amid, F. 232°, durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ u. Zers. der wss. Lsg. des Ba-Salzes, $(C_6H_{11}O_4N)_2Ba$, Nadeln, mit verd. H_2SO_4 oder durch Erhitzen mit HCl im Rohr auf 140°, bezw. schon bei einfachem Kochen am Rückflußkühler. Krystalle, F. 254—255°, etwas l. in W., wl. in verd., swl. in absol. A. und in anderen Solvensien. Diese Säure entspricht wohl dem Nitril von ERLIENMEYER-PASSAVANT (LIEBIG'S Ann. 200. 120) und der Verb. von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 1190; C. 1904. I. 157. 353. 360). Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. Chlorhydrat, all. in W. Zeigt sich gegen Alkalien als einbasische S. unter B. des sauren Kaliumsalzes, $C_6H_{11}O_4NK$, aus der konz., wss. Lsg. durch A. farblose, kleine Pris-

men. Ag-Doppelsalz, $C_6H_7O_4NaAg + AgNO_3$. Aus der mit KOH oder NH_3 gesättigten Lsg. der S. Neutrales Ag-Salz, $C_6H_7O_4NaAg$, trocken eine graue, beim Erhitzen leicht verpuffende, hornartige M. — *Diäthylester*, $C_6H_7O_4N(C_2H_5)_2$, nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 436; C. 1901. I. 678) bereitet, dickes Öl, Kp_{15} . 123—124°, l. in W. Liefert in salzsaurer oder schwefelsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ die entsprechende *Nitrosoverb.* $C_6H_7O_4(C_2H_5)_2NNO$, gelbes Öl, Kp_{15} . 177°; gibt stark die LIEBERMANNsche Rk. — *Amid der α -Imidodipropionsäure*, $C_6H_{11}O_4N + \frac{1}{2}H_2O$, Nadelchen oder Prismen, bei 100° ihr W. verlierend und bei 210° schm. In W. löslicher als das Amid, F. 232°. Die saure, wss. Lsg. gibt mit KOH u. $CuSO_4$ eine stark blaue Färbung. — *α -Imidodipropionsäure*, $C_6H_{11}O_4N$, F. 234—235°. B. aus dem Amid, F. 210°, über das saure Ba-Salz, $(C_6H_{11}O_4N)_2Ba$, aus W. gummiartige, mit A. spröde werdende M., weniger glatt über das neutrale Salz, $C_6H_7O_4NBA$. Prismen (aus W.), F. 234—235° unter Gasentw., leichter l. in W. als das Isomere, sonst diesem sehr ähnlich, vielleicht identisch mit der allerdings nicht näher beschriebenen HEINTZschen S. (LIEBIGS Ann. 160. 35; 165. 44). Ag-Doppelverb. $2C_6H_7O_4NaAg + AgNO_3$, kleine Blättchen. Ag-Salz, $C_6H_7O_4NaAg$, weißes Pulver, über H_2SO_4 zu einer hornartigen M. eintrocknend. — *Diäthylester*, $C_6H_7O_4N(C_2H_5)_2$, Öl, Kp_{15} . 121 bis 122°, F. — 5°. — *Nitrosoverb.*, $C_6H_7O_4(C_2H_5)_2N \cdot NO$, gelbes Öl, Kp_{15} . 163—164°. Gibt stark die LIEBERMANNsche Rk. — *Benzoylprod.*, Öl — *Imid der α -Imidodipropionsäure*, $C_6H_{11}O_4N_2$, aus Essigester und Bzl. lange Nadeln oder Prismen, F. 186°, l. in W., A., Ä., w. Essigester und Bzl. Entsteht auch aus dem Amid, F. 210°, bei längerem Erhitzen bis auf den F. u. Ausziehen der M. mit Essigester.

II. Verss. im Dunkeln. Dabei entstanden dieselben Körper wie im Lichte, aber in geringeren Mengen. Das Licht begünstigt anscheinend die B. des Amids, F. 232°.

III. Verss. auf dem Wasserbade. Die Angaben von ERLÉNMEYER und PASSAVANT sind aus der Literatur zu streichen, da sie mit Alanin verunreinigte Prodd. analysierten. Beim Eindampfen gleichmolekulare Mengen von Aldehydammoniak und 12%ig. HCN auf dem Wasserbade erhielten Vff. nur Alanin und *α -Imidodipropionsäure*, F. 254—255°. Das ERLÉNMEYER-PASSAVANTSche *α -Imidodipropionitril* ist daher das letzterer S. entsprechende Nitril, das, nach der Methode von STRECKER bereitet, bei 68° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3942—59. 24/11. [August.] 1906; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 589—601. 18/11. 1906. Bologna.) ROTH-Cöthen.

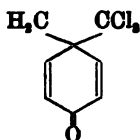
Arthur William Crossley u. Nora Renouf, *Trennung der $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure*. Es ist den Vff. gelungen, die beiden genannten SS. voneinander zu trennen. Löst man das Gemisch in W., sättigt mit HCl u. läßt langsam durch Entweichen des HCl auskrystallisieren, so sind die ersten Fraktionen reine *$\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäure*. Nadeln. F. 89—90°. Der durch Verdunsten der Mutterlaugen erhaltene Rückstand wird aus einem Gemisch von Chlf. und PAe. (Kp . 40—60°) umkrystallisiert u. liefert hierbei reine *$\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure*. Rhombische Platten (F. 86—87°). Mit den Rückständen werden die gleichen Operationen immer wieder wiederholt. Beide SS. geben mit Resorcin Fluorescein-Rk., unterscheiden sich aber hierbei deutlich. Diese Rk. wird noch näher untersucht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 252. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1552—56. November 1906. London. Pharm. Soc. Research Lab.) POSNER.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 3-Brom-1,1-Dimethylhexahydrobenzol*. Die Vff. haben vor einiger Zeit (J. Chem. Soc. London 87. 1499; C. 1905. II. 1672) mitgeteilt, daß bei der Einw. von alkoh. KOH auf 3-Brom-1,1-Dimethylhexahydrobenzol nur 1,1-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzol entstehe. Durch Oxydationsverss. und vermöge der Trennungsmethode

von $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure (s. vorstehendes Ref.) konnten die Vff. jetzt zeigen, daß in Wirklichkeit ein Gemisch des genannten KW-stoffs mit dem isomeren *1,1-Dimethyl- Δ^1 -tetrahydrobenzol* entsteht. Infolgedessen muß auch das aus dem KW-stoff mit Brom erhaltene angebliche *3,4-Dibrom-1,1-dimethylhexahydrobenzol* ein Gemisch dieser Verb. mit *2,3-Dibrom-1,1-dimethylhexahydrobenzol* sein. Bei der Behandlung mit Chinolin entsteht daraus anscheinend ein Gemisch von *1,1-Dimethyl- Δ^{1a} -dihydrobenzol* mit *1,1-Dimethyl- Δ^1 -tetrahydrobenzol*, das bei der Oxydation $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäure und $\alpha\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure liefert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 253. 26/10. 1906. — J. Chem. Soc. London 89. 1556—60. Nov. 1906. London. Pharm. Soc. Research Lab.)

POSNER.

Th. Zincke und R. Suhl, *Über die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid auf p-Kresol und p-Kresolderivate*. Aus 3,5-Dichlor-p-kresol in CCl_4 entsteht durch Brom in Ggw. von Al neben dem *2,6,3,5-Dibromdichlor-p-kresol* der *Kohlensäureester dieser Verb.*, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, der sich in größerer Menge in der Wärme oder bei Verwendung von AlCl_3 an Stelle von Al, sowie aus Dibromdichlor-p-kresol in CCl_4 -Lsg. bildet. Analog der Dibromdichlorverb. verhält sich das Tetrabrom-p-kresol. — In ganz anderer Weise reagiert p-Kresol mit CCl_4 und AlCl_3 ; hier entsteht ein Ketoderivat des Dihydrobenzols, das *1-Methyl-1-trichlormethyl-4-ketodihydrobenzol* (s. Formel), das ein Oxim und Hydran bildet, sich zu



p-Kresol reduzieren läßt, mit konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von COCl_2 u. HCl die Kresolsulfosäure gibt u. auch leicht mit magnesiumorganischen Verb. reagiert. — Das *2,6,3,5-Dibromdichlor-p-kresol* entsteht aus 3,5-Dichlor-p-kresol und Brom in CCl_4 -Lsg. in Ggw. von Eisen; Nadeln, F. 196°. Es wird durch HNO_3 in ein Chinitrol u. ein Chinol (gelbe Nadeln aus Eg., F. 197°) übergeführt. Beim Erhitzen mit

alkoh. HCl gibt es das Tetrachlorechinol. — Beim Erwärmen des Dibromdichlor-p-kresols in CCl_4 -Lsg. mit AlCl_3 auf dem Wasserbade wird das *2,6,3,5-Dibromdichlor-p-kresolcarbonat*, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Br}_4$, erhalten; weißes Krystallpulver aus Anilin, F. oberhalb 275°; fast unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in h. Anilin, Nitrobenzol u. Tetrachloräthan; gibt beim Schm. mit KOH Dibromdichlor-p-kresol. Bei längerem Kochen mit primären Arylaminen (Anilin, Toluidin) gibt das Carbonat neben dem Kresolderivat Carbanilid, besw. Carbtoluidid; sekundäre Arylamine bilden Carbaminsäurederivate. — Verb. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3$, durch 5-stdg. Kochen des Carbonates mit Methylanilin dargestellt. Derbe Nadeln aus Eg., F. 162°; swl. in Bzl., l. in A. und Eg., sl. in Ä. — Verb. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3$, in der gleichen Weise gewonnen. Nadeln aus Eg., F. 172°; Löslichkeit wie bei der Methylverb. — Läßt man zu einer Lsg. von p-Kresol in CCl_4 in Ggw. von Al Brom zutropfen und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so erhält man neben dem Tetrabrom-p-kresol das *Tetrabrom-p-kresolcarbonat*, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{CO}_2$; sandiges Pulver aus Anilin, Nitrobenzol oder Tetrachloräthan; schm. oberhalb 330°; kaum l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; l. in Anilin, Nitrobenzol u. Tetrachloräthan.

Beim Eintragen von AlCl_3 in die sd. CCl_4 -Lsg. des p-Kresols u. nachfolgendem 2-stdg. Kochen der Lsg. entsteht das *1-Methyl-1-trichlormethyl-4-ketodihydrobenzol* (s. Formel); Prismen aus Bzn., F. 105°; ll. in Ä., A., Bzl., l. in Eg. u. Bzn.; flüchtig mit Wasserdampf, besitzt einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch. Das Keton geht beim Kochen seiner alkoh. Lsg. mit konz. HCl in p-Kresol über. — Oxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCl}_2$, aus dem Keton in A. durch salzsaures Hydroxylamin in W. und NaOH ; Nadeln aus Bzn., F. 134°; ll. in A. und Bzl., l. in Bzn. — Acetylverb. des Oxims, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}_2$. Nadelchen aus verd. Essigsäure, F. 85—86°; ll. in A., Ä.

und Eg. — *Hydrason*, $C_{12}H_{15}N_2OCl$, aus dem Keton in Eg. u. Phenylhydrasin dargestellt; gelbe Nadeln aus Bzl. durch Bzn. gefällt, färben sich bei 95° dunkel, schm. bei 130° unter Zers.; zers. sich beim Erwärmen in Lag., färbt sich mit konz. H_2SO_4 orangegelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4148—53. 8/12. [26/11.] 1906. Marburg. Chem. Inst.) SCHMIDT,

W. Autenrieth u. Paul Mühlinghaus, *Über die Einwirkung von Phosphor-pentabromid und -pentachlorid auf Phenolalkyläther*. Während Alkyläther sich in der Kälte mit PCl_5 nicht umsetzen u. bei höherer Temperatur unter B. von $POCl_3$ in Alkylchloride übergeführt werden, hat AUTENRIETH bereits früher bei der Unters. von Chinoxalinäthern mit einer Äthoxylgruppe im Benzolkern gefunden, daß die Phenoläther nicht analog den Alkyläthern reagieren. Wie die Vff. festgestellt haben, geben die Phenoläther mit PCl_5 u. PBr_5 in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade im Benzolkern chlorierte, besw. bromierte Phenoläther unter B. von Halogenwasserstoff und PCl_5 , besw. PBr_5 :



Eine Spaltung der Phenoläther wurde ebensowenig wie eine Substitution von H in der Seitenkette beobachtet. — Substituenten im Benzolkern beeinflussen die Rk. nicht wesentlich. — Die chlorierten und bromierten Phenol- und Naphtholäther werden durch konz. HCl im Rohr leicht in chlorierte und bromierte Phenole und Naphthole gespalten.

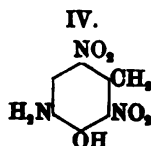
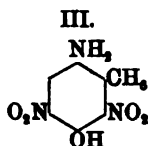
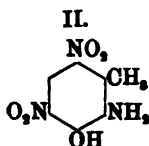
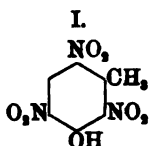
In die Phenol- oder Naphtholäther (1 Mol.) trägt man trocknes PBr_5 , besw. PCl_5 (1 Mol.) in kleinen Mengen ein, erwärmt 10—15 Min. gelinde auf dem Wasserbade, zers. das PBr_5 , besw. PCl_5 mit k. W. u. nimmt mit Ä. auf. Die Ausbeuten betragen bis zu 90% der Theorie und mehr. — Aus Phenetol und PBr_5 auf dem Wasserbade entsteht das *p*-Bromphenetol, C_6H_5OBr ; Kp. 225 — 226° . — Dieses gibt mit HCl im Rohr bei 180° das *p*-Bromphenol. Letzteres wird durch NaOH und Benzoylchlorid in den *Bensoesäure-p-bromphenylester*, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$, übergeführt; Blättchen aus A., F. 102° ; ll. in A., Ä. und Chlf., unl. in W. — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Anisol u. PBr_5 auf dem Wasserbade wird das *p*-Bromanisol, C_6H_5OBr , erhalten, das mit rauchender HCl im Rohr das *p*-Bromphenol abspaltet. — Bei Verwendung von 2 Mol. PBr_5 auf 1 Mol. Anisol entsteht das *2,4-Dibromanisol*, $C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. — Das *p*-Bromphenetol gibt mit PBr_5 das *2,4-Dibromphenetol*, $C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$; rhombische Tafeln aus A., F. 50° ; ll. in organischen Lösungsmitteln, riecht unangenehm, fenchelartig. — Aus Phenetol u. PCl_5 auf dem Wasserbade entsteht das *p*-Chlorphenetol; aromatisch riechendes Öl, Kp. 212 — 214° . — Es gibt bei der Spaltung mit konz. HCl *p*-Chlorphenol, u. dieses nach SCHOTTEN-BAUMANN den *Bensoesäure-p-chlorphenylester* (F. 86°). — Bei längerem Erhitzen mit PCl_5 auf dem Wasserbade nimmt das Chlorphenetol ein weiteres Cl-Atom unter wahrscheinlicher B. von *2,4-Dichlorphenetol* auf.

Der aus *p*-Kresol, C_6H_4Br u. Na in sd. alkoh. Lag. dargestellte *p*-Kresyläthyläther gibt mit PBr_5 den *Brom-p-kresyläther*, $C_6H_4Br(CH_2)^1 \cdot O \cdot C_2H_5^4$; schwere, bei 239 — 240° sd. Fl. — Beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von *p*-Kresyläthyläther mit PCl_5 auf ca. 40° entstehen der *3-Chlor-p-kresyläthyläther*, $C_6H_{11}OCl$ und der *3,5-Dichlor-p-kresyläthyläther*, $C_6H_9OCl_2$, die durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck getrennt werden. — Der Monochloräther ist eine angenehm riechende Fl.; Kp.₇₆₀ 133 bis 138° ; er spaltet mit konz. HCl das *3-Chlor-p-kresol* (Kp.₇₆₀ 98 — 108°) ab. — Der Dichloräther sd. bei einem Druck von 26 mm zwischen 147 u. 154° . Er spaltet mit HCl das *3,5-Dichlor-p-kresol*, $C_7H_5OCl_2$, ab; Nadelchen aus W. von 60° ; Kp.₇₆₀ 130 bis 136° . — Aus β -Naphtholmethylläther u. PBr_5 wird der *1-Brom-2-naphtholmethylläther*, $C_{10}H_7Br \cdot O \cdot CH_3$, gewonnen; Blättchen aus A. oder PAe., F. 84 — 85° . — Der aus

α -Naphtholäthyläther u. PBr_3 dargestellte 4-Brom-1-naphtholäthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 48° und verharzt beim Erhitzen mit konz. HCl . — Bei der Einw. von PCl_5 auf den α -Naphtholäthyläther entstehen zwei monochlorierte α -Naphtholäthyläther, von denen der eine zwischen 302 u. 306° unter geringer Zers. dest., der andere oberhalb 360° sd., beide sind noch nicht näher untersucht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4098—4106. 8/12. [15/11.] 1906. Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Wedekind, Über eine mit grüner Chemiluminescenz verbundene Reaktion. Bringt man eine ätherische Lsg. von Chlorpikrin mit Phenylmagnesiumbromid zusammen, so entsteht eine grüne Flamme unter dem Ä., ohne daß sich dieser entzündet. Bisher ließ sich aus dem Reaktionsgemisch nur Diphenyl isolieren. (Physikalische Ztschr. **7**. 805. 1/11. [18/7.*] 1906; Ber. Dtsch. Phys. Ges. **4**. 417. 30/10. 1906. Tübingen-Stuttgart.) W. A. ROTHE-Greifswald.

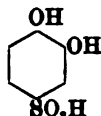
W. Borsche und A. Heyde, Notiz über Methylpikraminsäure. Dem aus Trinitro-m-kresol (L) durch alkoh. Schwefelammonium erhaltene Aminodinitro-m-kresol (Methylpikraminsäure) kommt eine der Formeln II.—IV. zu. Die Entscheidung über die zutreffende Formel kann durch den Vers. getroffen werden, die Dinitroverb. in eine Porphyrinsäure überzuführen. Nur Verb. von der Zus. II. oder III. können



solche Säuren geben, nicht aber die Verb. IV. Da sich die Methylpikraminsäure beim Erwärmen mit wss. KCN -Lsg. immer unverändert in Form ihres K-Salzes ausschied, so kommt ihr die Formel IV. zu, sie ist als 1-Methyl-4-amino-2,6-dinitrophenol-(3) aufzufassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4092—93. 8/12. [26/11.] 1906. Göttingen. Allg. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Notiz über 5-Nitroguajacol. Das von den Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2257; C. 1903. II. 428) nach MELDOLA (Proceedings Chem. Soc. 1896. 125; C. 96. II. 350) und COUSINS (Journ. Pharm. et Chim. [6] **9**. 276; C. 99. I. 878) dargestellte 4-Nitroguajacol ist identisch mit dem kürzlich von PAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2773; C. 1906. II. 1320) beschriebenen 5-Nitroguajacol. Die früheren Angaben sind dementsprechend zu berichtigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4232. 8/12. [14/11.] 1906.) SCHMIDT.

Ludwig Paul, Notiz über die 3- oder 6-Guajacolsulfosäure von Rising. Vor kurzem hat RISING (S. 30) die 3- oder 6-Guajacolsulfosäure beschrieben. Nach der Analyse des K-Salzes u. der tiefgrünen Lsg., die die Säure mit FeCl_3 gibt, scheint in ihr aber die von BARTH u. v. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1262) beschriebene 4-Brenscatechinsulfosäure (s. Formel) vorzuliegen. Den Beweis für die Berechtigung seiner Annahme erbringt der Vf. durch Überführung der nach RISING dargestellten Säure mittels CH_3J und KOH in das veratrolsulfosäure Kalium, $\text{C}_8\text{H}_6(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}_3\text{K}$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2773; C. 1906. II. 1320), das er kürzlich auf analoge Weise aus der 4- und der 5-Guajacolsulfosäure erhalten hat. Die Veratrolsulfosäure wurde als Chlorid und



Amid identifiziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4093—95. 8/12. [24/11.] 1906. Basel. Lab. d. chem. Fabrik F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.) SCHMIDT.

W. Wollenweber, *Über Filixgerbsäure*. (II. Mitteilung.) (Vgl. BOEHM, LIEBIGS Ann. 318. 230 ff.; C. 1901. II. 1342 ff.) Befeuchtet man einen Fichtenspan mit dem Saft eines eben durchgeschnittenen frischen Filixrhizoms u. übergießt ihn darauf mit rauchender HCl, so färbt er sich mehr oder weniger intensiv rot. Da aber nach BÖHM die wss. u. alkoh. Auszüge von Farrenrhizomen keine Spur von Phloroglucin oder Homologen desselben enthalten, so muß die Rk. von anderen Bestandteilen herrühren. Wie die weitere Unters. ergeben hat, ist der natürliche Gerbstoff des Filixrhizoms in k. W. fast in allen Verhältnissen l.; der Umstand, daß sowohl frisches wie getrocknetes Rhizom an k. W. nur sehr wenig Gerbstoff abgibt, läßt vermuten, daß der Gerbstoff im Zellsaft mit irgend einem anderen Stoffe in swl. Form verbunden ist. Ä., Bal. u. PAe. erschöpfen luft- u. exsiccator-trocknes Filixrhizompulver innerhalb 6 Stunden vollständig u. entsiehen ihm ca. 10% Extrakt. Die Beschaffenheit u. Bestandteile der alkoh. Filixextrakte wechseln mit dem Wassergehalt des verwendeten A. und der Temperatur, bei welcher die Extraktion vorgenommen wird. Sd. 90%ig. A. entsieht dem trocknen Rhizompulver 20% Extrakt, bestehend aus 7,5% Rohrzucker, 2,6% Gerbstoff u. 10% in Ä. l. Stoffe.

Zur Gewinnung der natürlichen Filixgerbsäure verfuhr Vf. in folgender Weise, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die von REICH gewählte Arbeitsweise ein bereits verändertes, in W. unl. Prod. liefert. Gut getrocknetes Rhizompulver erschöpft man in einem Perkolator mit absol. A., destilliert die alkoh. Auszüge in Portionen von höchstens 100 ccm im Vakuum u. bei möglichst niedriger Temperatur ab u. vereinigt erst dann die so gewonnenen Extrakte. Das vereinigte Extrakt übergießt man mit viel reinem Ä., schüttelt gut durch, läßt absetzen, gießt die äth. Lsg. ab, wäscht den Bodensatz wiederholt mit kleinen Mengen Ä. nach, extrahiert ihn im Soxhletapp. mit Ä., bis dieser nichts mehr aufnimmt, löst ihn im k. W. u. dampft die filtrierte Lsg. in flachen Schalen auf dem Wasserbade zur Trockne. Ausbeute bis zu 7,8%. Die so gewonnene Filixgerbsäure, sog. *Proto-Flixgerbsäure*, ist bis auf ihre rötlich-gelbe Farbe — die im Zellsaft enthaltene Gerbsäure ist ohne Zweifel farblos — das unveränderte Naturprod. Diese natürliche Filixgerbsäure ist in k. W. nahezu unbegrenzt, in 90%ig. A. in allen Verhältnissen, in absol. A. in der Kälte etwas weniger leicht l. Gegen Holzgeist verhält sich die Gerbsäure ähnlich wie gegen A. In Essigester u. reinem Aceton ist die S. wl., in einem Gemisch von Aceton u. A. zll., in Ä., PAe., Bal., CS₂ u. Chlf. fast unl., in Glycerin u. Eg. wl., in Alkalien u. Alkalicarbonaten dagegen mit rotbrauner Farbe ll. Die wss. Lsg. muß in der Konzentration von 1% optisch inaktiv sein; beim Schütteln schäumt die Lsg. stark. SS. erzeugen in der wss. Lsg. voluminöse Ndd., FeCl₃ ruft eine grüne, rasch in Braun übergehende Färbung hervor, Ba(OH)₂ bewirkt eine himmelblaue, bald hellrot werdende Fällung, Chlorkalklg. zunächst einen dunkelbraunen bis schwarzgrünen Nd., der sich nach Zusatz der ersten Tropfen beim Umschütteln unter gelbroter Färbung der Fl. wieder löst, auf weiteren Zusatz des Reagenzes aber bestehen bleibt u. bei einem gewissen Überschuß des letzteren sich bis citronengelb aufhellt. Die wss. Gerbsäurelsg. gibt außerdem eine starke LIEBENSche Jodoformrk. und rötet den mit HCl befeuchteten Fichtenspan in der gleichen Weise, wie der frische Zellsaft des Filixrhizoms. Leim- u. Eiweißlsg., ebenso die Lsgg. der Strychnin- u. Chininsalze werden durch die Filixgerbsäure voluminös gefällt, FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakalische Silberlsg. beim Erwärmen, letztere unter Spiegelbildung, reduziert. Der Geschmack des Gerbstoffes ist stark zusammensiehend, aber nicht bitter. Beim

Erhitzen auf 100° verliert die Gerbsäure 2 Mol. W., nicht aber ihre Wasserlöslichkeit; bei 112° erweicht die S. unter starkem Aufblähen, um sich bei 250° langsam zu zers.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Proto-Filixgerbsäure führte zur Formel $C_{41}H_{44}O_{22}N$, diejenige der lufttrocknen S. zur Formel $C_{41}H_{46}O_{24}N$. Wird diese, bei 100° getrocknete, in W. noch völlig l. S. bis zur erneuten Gewichtskonstanz auf 125° erhitzt, so geht sie in die REICHsche Filixgerbsäure über, und ihre Zus. entspricht alsdann der Formel $C_{41}H_{46}O_{18}N$. Das gleiche REICHsche Prod. entsteht aus der in W. l. Proto-Filixgerbsäure durch die Bleifällung. Durch weiteres Erhitzen auf 148° bis zur nochmaligen Gewichtskonstanz geht die REICHsche Filixgerbsäure, das *erste Filixgerbsäureanhydrid*, in ein *zweites Filixgerbsäureanhydrid* von der Zus. $C_{41}H_{38}O_{16}N$ über. Die lufttrockene Proto-Filixgerbsäure der Formel $C_{41}H_{46}O_{24}N$ verliert also durch Erhitzen auf 148° insgesamt 8 Mol. W. — Die Best. des Mol.-Gew. der Proto-Filixgerbsäure nach der BECKMANNschen Gefrierpunktmethode ergab bei Verwendung von W. als Lösungsmittel den Mittelwert 467, d. i. etwa die Hälfte des berechneten Wertes 938. Ein Vergleich der Fähigkeit des reinen Tannins und der reinen Proto-Filixgerbsäure, durch Pergamentpapier zu diffundieren, ergab, daß die Filixgerbsäure mindestens 11mal so rasch diffundiert, als Tannin. Ein Vers., die Basicität der Proto-Filixgerbsäure durch Darst. des Ba-Salzes zu bestimmen, führte direkt zu der bereits von REICH erhaltenen Ba-Verb. des ersten Anhydrids, $(C_{41}H_{38}O_{16}N)_2Ba_2$, amorphes, rotbraunes, in allen Lösungsmitteln unl. Pulver, welches von verdünnten Mineralsäuren kaum angegriffen wird.

Durch Einw. von überschüssigem Brom auf eine konz. wss. Lag. der Proto-Filixgerbsäure oder auf eine Lag. dieser S. in 2% ig. Kalilauge entsteht ein u. dasselbe *Bromderivat*, $C_{41}H_{46}O_{24}NBr_2$ oder $C_{41}H_{46}O_{22}NBr_2 + 2H_2O$, orangefarbenes Pulver von schwachem, eigenartigem Geruch, wl. in k. W., etwas leichter in h. W., unl. oder swl. in Ä., Chlf., Bzl., Eg., l. dagegen in A. u. Aceton mit gelbbrauner Farbe. Die alkoh. Lag. wird durch $AgNO_3$ nicht gefällt, durch $FeCl_3$ schwarzgrün gefärbt. Beim Lösen in Alkalien und Wiederausfällen der Lag. durch verd. SS. bleibt die Verb. unverändert, durch rauchende HNO_3 wird sie in gelinder Wärme völlig zersetzt. — Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Tl. Filixgerbsäureäthyläther, 2 Tln. Natronkalk u. 4 Tln. Zinkstaub im H-Strom erhält Vf. eine geringe Menge einer Fl. von stark alkal. Rk. und starker Spanrk., in der wahrscheinlich Pyrrol vorlag. (Arch. der Pharm. 244. 466—86. 27/10. u. 15/11. 1906. Leipz. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Emil Alphonse Werner, *Derivate des mehrwertigen Jods. Einwirkung von Chlor auf organische Jodderivate, einschließlich der Sulfonium- u. tetrasubstituierten Ammoniumjodide*. Vf. untersucht, ob auch andere organische Jodverb., als die unmittelbaren Benzolabkömmlinge und ihre Homologen, mit Chlor die den Jodosochloriden analogen Additionsverb. bilden. *Jodthiophen* u. *Dijodthiophen* verhalten sich hierbei wie Verb. mit offenen Ketten, während Tetraiodpyrrol Additionsverb. mit 3 oder 4 Atomen Chlor bildet. Auch einige neue Jodosobenzolderivate wurden dargestellt. Durch Einw. von Chlor auf die Sulfonium- u. tetrasubstituierten Ammoniumjodide entstehen Verb. vom Typus $RCI \cdot JCl_3$, aus denen dann durch Erhitzen oder durch Einw. von Alkali beständigere Verb. vom Typus $RCI \cdot JCl$ erhalten werden können.

Acetophenon-p-joddichlorid, $C_8H_7OCl_2J$. Beim Einleiten von Cl in eine k. 10% ige Chlf.-Lag. von p-Jodacetophenon. Hellgelbe, mkr. Nadeln, F. 90—91°. Verliert beim Erhitzen nur einen Teil des Chlors. — *p-Jodosoacetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4JO$. Aus dem vorstehenden Chlorid mit Natronlauge. Weißes Pulver, F. 101—102°.

Sehr schwach basisch. — *Acetamid-p-joddichlorid*, $C_6H_5ONCl_2J$. Orangegelbes, mkr.-krystallinisches Pulver. Liefert beim Erhitzen anscheinend Substitutionsprodd. — *p-Jodosoacetamid*, $CH_3 \cdot CONHC_6H_4 \cdot JO$, entsteht daraus mit NaOH. Jodoformartig riechendes Pulver. Liefert leicht ein krystallinisches Acetat. — *Dijoddiphenyltetrachlorid*, $C_{12}H_8Cl_4J_2$. Aus Dijoddiphenyl bei 0°. Rotbraunes Pulver. Unbeständig. — *Dijodosodiphenyl*. Schokoladenbraunes Pulver, F. 127°. — *Acetat*, $C_{20}H_{20}O_6J_4$. Durch Eindampfen der Jodosoverb. mit Eg. Fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 203°. Zers. sich über dem F. explosionsartig. — *Tetrajodpyrroltetrachlorid*, $C_4HNC l_4J_4$. Durch Einleiten von Cl in eine gesättigte Lsg. von Tetrajodpyrrol in Eg. bei 25° u. Eingießen in Eiswasser. Gelbes Pulver. Verliert beim Kochen an der Luft ein Atom Chlor u. liefert *Tetrajodpyrroltrichlorid*, $C_4HNC l_3J_4$, F. 158—159°, bei 185° Zers. unter Jodentw.

Verb. (CH₃)₃SO₃l, JCl₂. Aus Trimethylsulfoniumjodid in 90%igem Eg. durch Einw. von Cl. Gelber Nd. Entwickelt beim Erhitzen bei 80° Chlor, bei 168° Jod. F. 155°. Liefert beim Behandeln mit 2 Mol. NaOH die Verb. *(CH₃)₃SO₃l, JCl*. Goldgelbe Platten, F. 103°. Entsteht auch aus Trimethylsulfoniumchlorid mit der Verb. *(JCl, HCl)* (SCHÜTZENBERGER, C. r. d. l'Acad. des sciences 84. 389). Die entsprechende Äthylverb. *(C₂H₅)₃SO₃l, JCl* ist eine orangefarbige Fl. — *Pyridinjodäthylat*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5J$. Prismen, F. 236°. Liefert in Eg. + CCl_4 mit Chlor eine Verb. *C₇H₁₀NCl₂J*. Kanariengelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Gibt bei 50 bis 150° Chlor ab und hinterläßt die Verb. *C₇H₁₀NCl₂J*. Orangegelbe Prismen aus A., F. 35°. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Pyridinchloräthylat und der SCHÜTZENBERGERSchen Verb. — *Äthyltripropylammoniumjodid*. Aus Jodäthyl und Tripropylamin. Prismen aus A., F. 238° unter Zers. Liefert mit Chlor die Verbindung *C₈H₁₇(C₂H₅)₂NCl, JCl₂*. Hellgelbes Pulver. Verliert beim Erhitzen bis 130° Chlor und hinterläßt die Verb. *C₈H₁₇(C₂H₅)₂NCl, JCl*. Hellgelbe Prismen aus A., F. 94°. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Einw. von 2 Mol. NaOH auf die vorhergehende Verb. oder aus Äthyltripropylammoniumchlorid mit der SCHÜTZENBERGERSchen Verb. Phenyltrimethyläthylammoniumjodid liefert in Chlf. + Eg. die Verbindung *C₈H₁₇(CH₃)₃C₆H₅NCl, JCl₂*. Orangefarbiges Pulver. Außerdem wurden noch folgende Verbb. dargestellt: Verb. *(CH₃)₃NCl, JCl*. Gelbe Krystalle, F. 217°. — Verb. *(C₂H₅)₃NCl, JCl*. Goldgelbe Platten, F. 98°. — Verb. *(C₂H₅)₂H₂NCl, JCl*. Zerfließliche, orangefarbige Krystalle, F. 45°. — Verb. *(C₂H₅)₂HNC l, JCl*. Zerfließliche, hellorangefarbige Krystalle, F. 42°. — Verb. *(C₂H₅)₂H₂NCl, JCl*. Goldgelbe Prismen, F. 110°. Diese Verbb. wurden aus dem Chlorhydrat der betreffenden Base mit SCHÜTZENBERGERScher Verb. erhalten. Aus Hexamethylentetramin wurde schließlich noch die Verb. *(CH₃)₆N₄(JCl)₂* dargestellt. Schwefelgelbes, amorphes Pulver, F. 161—162° unter Jodentw. (Proceedings Chem. Soc. 22. 258. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1625—39. Nov. 1906. Dublin. Trinity-College. Univ. Chem. Lab.)

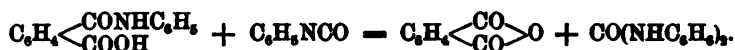
POSNER.

H. Mech, *Kondensation der o- und p-Nitrobenzylchloride mit Acetylaceton*. Kocht man äquimolekulare Mengen von p-Nitrobenzylchlorid u. Acetylacetonnatrium in alkoh. Lsg. 2—3 Stunden am Rückflußkühler, so scheidet sich neben NaCl *Di-p-nitrobenzylacetylaceton*, $CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in Krystallen vom F. 229°, unl. in W., A., Ä., swl. in Aceton und Chlf., ab. Die Mutterlauge dieses Körpers enthält neben harzigen Prodd. das *p-Nitrobenzylacetylaceton*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)$, denn bei der Einw. von HCl oder verd. Natronlauge auf den harzigen Rückstand der alkoh. Mutterlauge erhält man *p-Nitrophenylbutanon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, farblose Nadeln aus Ä., F. 40—41°, ll. in A. u. Ä. *Oxim*, Nadeln oder Blättchen, F. 120°, ll. in h. A. *Phenylhydrason*, blaßgelblicher, krystallinischer Nd., zers. sich beim Erhitzen rasch zu einer roten, zähen Fl. — In ana-

loger Weise reagiert o-Nitrobenzylchlorid auf Acetylacetonatrium unter B. von *Di-o-nitrobenzylacetylaceton*, Prismen, F. 123°, swl. in A. u. Ä., wl. in Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 751—53. [12/11.*] 1906.) DÖSTERBEHN.

Gino Abati u. Paolo Gallo, *Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Phenylaminsäuren* (vergl. ABATI und PIUTTI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 996; C. 1903. I. 1131). Um die Konstitution einiger Aminosäuren, die aus Anilin und Aminophenolen durch Einw. verschiedener Anhydride erhalten werden, aufzuklären, haben Vff. auf diese Säuren in nicht dissozierenden Lösungsmitteln Phenylisocyanat einwirken lassen. Während B. KÜHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2880; 18. 1476), GUMPERT (J. f. pr. Chem. [2] 33. 292), C. PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 974; 28. 3227) sowie E. FISCHER u. Mitarbeiter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2381. 2396. 2399; 35. 3787) dabei Hydantoine und ähnliche Verbb. erhielten, beobachteten Vff. bei den untersuchten Aminosäuren (ausgenommen die Phenylcampheraminsäure) eine Spaltung derselben in das entsprechende Anhydrid und Anilin. Dieses Verhalten gegen Phenylisocyanat spricht zugunsten der Aldolform $(\text{COOH})_R(\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$.

Experimenteller Teil (vergl. Inaug.-Diss. von GALLO, 1904) *Phenylphthalaminsäure* (4,53 g) liefert bei 1-stdg. Kochen in etwa 200 ccm Bzl. mit 2,24 g Phenylisocyanat am Rückflußkühler neben unveränderter S., 2,4 g *Diphenylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, u. *Phthalanhydrid* (1,3 g). Die Rk. verläuft genau nach dem Schema:



Auch in sd. Toluollsg. trat die gleiche Spaltung ein, während in k. Toluol keine Rk. beobachtet wurde. — *p-Tolylphthalaminsäure*, $(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONH})^1\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4$. B. beim Mischen von Acetonlsgg. äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und p-Toluidin. Kryställchen, bei langsamem Erhitzen bei 150°, bei schnellem bei 160—165° schm., ll. in Aceton, wl. in Bzl. und Toluol. Die wass., alkoh. Lsgg. geben mit FeCl_3 nach einigen Minuten eine Violettfärbung. Gibt beim Erhitzen mit konz. Essigsäure am Rückflußkühler das entsprechende *p-Tolylphthalimid*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N}^w\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4$, weiße Nadeln, F. 194—195°. Die Aminosäure (6 g) gibt beim 1-stdg. Erhitzen in 200 ccm Toluol mit 3 g Phenylisocyanat am Rückflußkühler 3,09 g *p-Tolylphenylharnstoff*, $(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, F. 212°, neben unveränderter S. u. *Phthalsäureanhydrid*. — *p-Äthoxyphenylmalcaminaminsäure* (2,8 g) gibt beim Erhitzen mit 2,1 g Phenylisocyanat in Toluol neben unveränderter S., F. 180°, *Malcinsäure* u. *Phenyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)$, aus A. Krystalle, F. 178° (Ausbeute 0,76 g). Dieser Harnstoff wurde zum Vergleich noch aus äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat und p-Phenetidin in äth. Lsg. gewonnen. — *d-cis-Phenylcampheraminsäure*. Diese S. wird quantitativ nach der Methode von AUWERS u. SCHLEICHER (LIEBIGS Ann. 309. 341) erhalten, wenn man statt in Chlf. in Toluollsg. $\frac{1}{2}$ Stunde äquimolekulare Mengen von Campheranhydrid und Anilin am Rückflußkühler erhitst. Diese S., F. 203—204°, ließ sich mit Phenylisocyanat nicht in Rk. bringen. — In einer Anmerkung weist PIUTTI darauf hin, daß auch *Aminosäuren* von *Itacon*- u. *Citraconanhydriden* mit Phenylisocyanat eine analoge Spaltung in die entsprechenden Anhydride und Harnstoffderivate erleiden. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matem. di Napoli 1906. 8 SS.; Sep. v. Vff. Neapel. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTR-Cöthen.

W. Marckwald und D. M. Paul, *Über die Umwandlung von Racemkörpern in die optisch-aktiven Verbindungen*. Es ist theoretisch möglich, aus einer race-

mischen S. durch Erhitzen mit einer optisch-aktiven Base auf genügend hohe Temperatur ein Salzgemisch zu erhalten, in dem die d- u. die l-Form in ungleichen Mengenverhältnissen enthalten sind (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 310; C. 1905. I. 871). Diese Vers. werden fortgeführt. Erwärmt man *l-Mandelsäure* (aus Amygdalin) mit der äquivalenten Brucinmenge 20 Stunden lang auf 150–160°, so zeigt die aus der Schmelze zurückgewonnene S. eine schwache Rechtsdrehung. Das Gleichgewicht zwischen d- und l-S. ist von der Natur der aktiven Base stark abhängig. Aus dem Strychninsalz resultiert das aktivste Präparat, aus dem Cinchoninsalz ein inaktives. Aus racemischer *p-Methoxymandelsäure* erhalten die Vf. beim Erhitzen mit Brucin und Strychnin rechtsdrehende Substanzen. Bei der leicht zersetzlichen *β-Phenylmilchsäure* resultiert nach kurzem Erhitzen mit Brucin ein schwach linksdrehendes Präparat. Andere racemische SS. lagern sich beim Erhitzen mit Alkaloiden sehr langsam um. So bleiben Methyläthyllessigsäure und Methylbenzyllessigsäure bei 14–20stündigem Erhitzen mit Strychnin oder Brucin auf 180–200° völlig inaktiv, *α-Methoxyphenyllessigsäure* wird erst bei 18stündigem Erhitzen mit Strychnin auf 150–160° schwach rechtsdrehend, während 10stündiges Erhitzen mit Brucin auf dieselbe Temperatur wirkungslos bleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3654–55. 10/11. [23/10.] 1906. Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Herz und Bruno Mylius, *Die Geschwindigkeit der Addition von Brom an Zimtsäure*. Die Vf. arbeiten bei 25° in Chlf. Nach Beendigung der Titration des vom restierenden Br ausgeschiedenen Jods zerfällt die *Dibromhydrosimtsäure* rückwärts in Br und Zimtsäure; doch ist die sich umsetzende Menge unerheblich. Die berechneten Konstanten stimmen befriedigend auf eine bimolekulare Rk. Bromoform ist ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Jod, das allein mit Zimtsäure kaum reagiert, wirkt auf die Rk. zwischen der S. und Brom stark katalytisch. Bei größeren Jodmengen scheint das Jod in Ggw. von Brom mit der S. zu reagieren. Im ganzen ist die Beschleunigung der Rk. der zugesetzten Jodmenge proportional. Im gewöhnlichen KAHLBAUMschen u. noch mehr im technischen Brom sind katalysierende Verunreinigungen enthalten; man erhielt ziemlich gut stimmende, aber höhere Konstanten als bei gereinigtem Brom. In Tetrachlorkohlenstoff geht die Rk. ca. 3mal so schnell vor sich, als in Chlf. Doch schwanken die Konstanten beim CCl_4 und beim CS_2 stärker als beim Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3816–20. 24/11. [5/11.] 1906. Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Jessen, *Über einige Truxillsäurederivate*. Der Vf. hat den Abbau der *α-Truxillsäure* zu dem in ihr angenommenen Vierkohlenstoffring vergeblich dadurch zu erzielen gesucht, daß die beiden Benzolkerne durch Einführung gehäufter Hydroxyl- und Aminogruppen in die beiden Benzolkerne labiler und leichter zum Carboxyl oxydierbar würden. — Die *α-Dinitro-α-truxillsäure* von HOMANS, STELZNER und SUCKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2589) ist als Di-p-Verb. erkannt worden, da den entsprechende Aminosäure bei der trockenen Dest. p-Aminosimtsäure gibt. *p,p-Dinitrotruxillsäureester*, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Feine Blättchen, F. 134°. — *p,p-Diacetyldiamino-α-truxillsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, beim Kochen der entsprechenden Aminosäure mit Acetanhydrid und Na-Acetat erhalten; Nadeln, F. 276°, nur in A. ll. — *Diamino-α-truxillsäurediäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$, aus dem Ag-Salz der Diaminosäure u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ dargestellt. Blättchen, l. in Ä., A. u. Eg. — *p,p-Dichlor-α-truxillsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, aus diazotierter Diaminotruxillsäure nach SANDMEYER mittels Cu-Pulver gewonnen. F. (unscharf) 278–280°; ll. in Chlf., l. in A. und Eg. — *p-Dioxydinitro-α-truxillsäure*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, aus der entsprechenden Dioxyssäure durch konz. HNO_3 erhalten. Amorph; nur l. in viel h. A. — *Diäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot \text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Nadeln; F. 294°; l. in A.

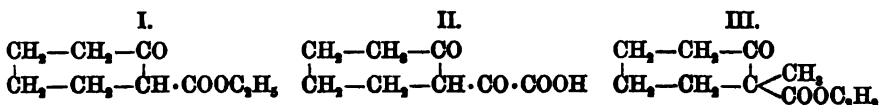
u. Eg. — *Tetranitro- α -truxillsäure*, $[C_2H_4(NO_2)_2]_2C_4H_4(CO_2H)_2$, aus p-Dinitro- α -truxillsäure in konz. H_2SO_4 durch KNO_3 dargestellt. Hellgelbe Prismen aus A.; F. 262°; sl. in Aceton u. A., wl. in Eg., beständig gegen $KMnO_4$. — *Äthylester*, $C_{22}H_{20}O_{12}N_4$. Flache Prismen aus A., nadelige Aggregate aus Aceton; F. 146°; l. in Eg., Essigester und Bzl. — *Tetraamino- α -truxillsäure*. Das salzsaure Salz entsteht aus der Tetranitrosäure durch Zinn u. HCl . — $C_{10}H_{20}O_4N_4 \cdot 2HCl$. Nadeln. — *Diäthylester des Dihydrochlorids*, $C_{22}H_{20}O_4N_4 \cdot 2HCl$, aus dem Ester der Tetranitrosäure durch Sn und HCl . Flache Blättchen, fast unl. in allen organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4086—89. 8/12. [16/11.] 1906. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Heinrich Jessen, *Direkter Vergleich der Diphenyladipinsäure mit den Truxillsäuren*. Die von HENLE (Dissert., München 1904) dargestellten Diphenyladipinsäuren und ihre Ester unterscheiden sich von den α - u. β -Truxillsäuren und deren Estern nur um zwei Wasserstoffatome; die ersteren Verbb. sind den letzteren sehr ähnlich; ihre Schmelzpunkte fallen fast zusammen. Wegen der Konstitution der stereoisomeren *Diphenyladipinsäuren* und ihrer B. aus Zimtsäure war bei der fast gleichen Zus. eine Identität der beiden Verbindungsgruppe denkbar. Der Vf. hat die Diphenyladipinsäuren nach der Vorschrift von HENLE dargestellt u. durch direkten Vergleich mit den Truxillsäuren ihre vollständige Verschiedenheit festgestellt. — *β, γ -Diphenyladipinsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$ (F. 276°). Krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol. — *α -Truxillsäure* (F. 274°). Krystallisiert alkoholfrei. — *Die Dimethylester der β, γ -Diphenyladipinsäure*, $C_{20}H_{16}O_4$ u. der *α -Truxillsäure*, $C_{20}H_{16}O_4$, schm. bei 173—174°, sind sich sehr ähnlich, unterscheiden sich aber durch die Analyse. — *Diäthylester der β, γ -Diphenyladipinsäure*, $C_{22}H_{18}O_4$. Prismen aus A., F. 114°. — *Diäthylester der α -Truxillsäure*, $C_{22}H_{18}O_4$. F. 146°. — *β, γ -Diphenyladipinsäure*. $Ca \cdot C_{18}H_{14}O_4$. Krystallinischer Nd.; krystallwasserfrei. — $Ba \cdot C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen, enthalten 3 Mol. W.; zwl. in W. — *α -Truxillsäure*. $Ca \cdot C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$. Nadeln mit 1 Mol. W. — $Ba \cdot C_{18}H_{14}O_4 + 8\frac{1}{2}H_2O$. Große Prismen, enthalten $8\frac{1}{2}$ Mol. W., verwittern; leichter l. als das Ba-Salz der Diphenyladipinsäure. — Mit konz. HNO_3 gibt die *β, γ -Diphenyladipinsäure*, zwei *Dinitrosäuren*, $C_{18}H_{14}O_6N_2$, die den Dinitro- α -truxillsäuren sehr ähnlich sind u. bei 318°, bzw. 218° schm. — *Dimethylester der Säure* von F. 218°, $C_{20}H_{16}O_4N_2$. Hellgelbe Nadeln, F. 169—172°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4089—92. 8/12. [16/11.] 1906. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

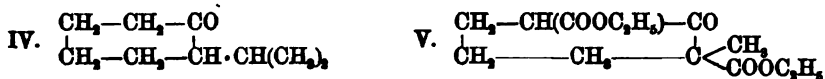
Arthur Kötz, *Synthesen mit Carbonestern cyclischer Ketone. IV. Abhandlung: Synthes des Isopropyl-1-cyclohexanons-2 und des m-Menthanons-2 aus Cyclohexanon*. (Mitbearbeitet von A. Michels.) Die Vf. haben früher (LIEBIGS Ann. 348. 91; C. 1906. II. 782) gezeigt, wie man aus den drei Kresolen zu den drei Menthanon: m-Menthanon-2, p-Menthanon-3 (Menthon) und m-Menthanon-4 gelangt. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Überführung des Phenols in *Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexanol-2* oder *m-Menthol*. Über das Cyclohexanon und den Cyclohexanon-2-oxalester wurde zunächst Cyclohexanon-2-carbonester-1 dargestellt u. dieser in zwei verschiedenen Richtungen für die Synthese des m-Menthols benutzt. Im Anschluß an diese und die vorhergehende Arbeit untersuchen die Vf. die Semicarbazonbildung bei Cyclohexanonon und Cyclohexanoncarbonsäureestern unter Berücksichtigung der sog. sterischen Hinderung. Namentlich wurde der Einfluß der o-Substituenten auf die Ketogruppe geprüft. Es ergab sich folgendes: Monoalkyliertes und monocarboxäthylirtes Cyclohexanon gaben Semicarbazone. Befinden sich Methyl u. Isopropyl in o-Stellung zum Carbonyl, so wird kein Semicarbazon gebildet. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Alkylgruppen allein stehen,

oder ob sich an demselben Kohlenstoff noch ein Carboxäthyl befindet. Ein Alkyl und ein Carboxäthyl an demselben Kohlenstoff oder an den beiden, dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen lassen die B. von Semicarbasen zu. Befinden sich ein Alkyl und zwei Carboxäthyle neben dem Carbonyl, so entsteht das Semicarbasen langsam.

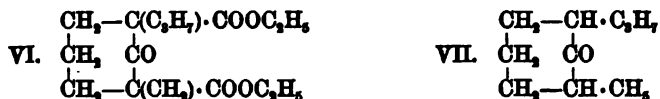
Cyclohexanon-2-carbonester-1, $C_8H_{14}O_2$ (I.), 50 g Cyclohexanon werden mit 75 g Oxalester und 11,7 g Na in 150 ccm A. in einer Kältemischung behandelt und am



nächsten Tage in sehr verd. H_2SO_4 eingetragen. Das erhaltene Öl wird längere Zeit im Vakuum auf 100° erhitzt (CO-Abspaltung). Kp_{11} . 108° . Farbloses Öl. — *Cyclohexanon-2-oxalsäure-1*, $C_8H_{10}O_4$ (II.). Das rohe Kondensationsgemisch von Cyclohexanon und Oxalester wird mit H_2SO_4 schwach angesäuert und 30 Minuten mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einem Krystallbrei. Krystalle aus h. W. F. 121° , wl. in k. W., Ä. und A. — *Äthylester*. Kp_{11} . 165° . Mit A. u. HCl dargestellt. — *Methyl-1-hexanon-2-carbonester-1*, $C_{10}H_{18}O_2$ (III.). Aus Cyclohexanoncarbonester mit 1 Mol. Natriumäthylat und Jodmethyl beim Erwärmen. Farbloses Öl. Kp_{11} . 113° . — *Semicarbasen*, $C_{11}H_{19}O_2N$. F. 152° . — *Isopropyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureester-1*, $C_{13}H_{20}O_2$, entsteht analog. Kp_{15} . 132° . Farbloses Öl. — *Semicarbasen*, $C_{13}H_{23}O_2N$. F. 151° . — *Isopropyl-1-cyclohexanon-2* (IV.).



Aus Isopropyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureester durch 6stündiges Kochen mit methylalkoh. KOH. Farbloses Öl. Kp_{15} . 92° . Riecht menthonartig. Gibt mit Natriumbisulfid ein Additionsprod. — *Semicarbasen*, $C_{10}H_{18}N_2O$. Weiße Schuppen aus Methylalkohol. F. 187° . — *Methyl-1-cyclohexanon-2-dicarbonsäureester-1,3*, $C_{12}H_{20}O_4$ (V.). Aus 65 g Methyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureester-1 mit 8,1 g Na in 120 ccm A. u. 60 g Oxalester in der Kälte. Am nächsten Tage wird in k., sehr verd. H_2SO_4 gegossen u. das erhaltene Öl zur CO-Abspaltung längere Zeit auf 100° erhitzt. Farbloses Öl. Kp_{10} . 160° . — *Semicarbasen*, $C_{14}H_{22}N_2O_2$. F. 239° . — *Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexanon-2-dicarbonsäureester-1,3* (VI.). Aus 25 g Methyl-1-cyclo-

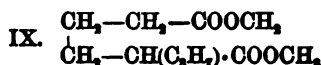
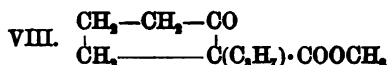


hexanon-2-dicarbonsäureester-1,3 mit 2,2 g Na in 30 ccm A. u. Isopropyljodid beim Erhitzen. Farb- und geruchloses Öl. Kp_{10} . 165° . Bildet kein Semicarbasen. — *Methyl-1-isopropyl-3-hexanon-2 (m-Menthanon-2, m-Menthon)*, $C_{16}H_{26}O$ (VII.). Methyl-1-isopropyl-3-hexanon-2-dicarbonsäureester-1,3 wird mit methylalkoh. KOH 8 bis 10 Stunden gekocht. Farbloses, stark menthonartig riechendes Öl. Kp_{10} . 82° . D_{15}^{20} . 0,9128. Bildet mit Natriumbisulfid nach einiger Zeit ein Additionsprod., aber weder Semicarbasen, noch Oxim.

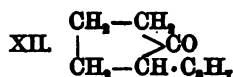
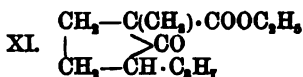
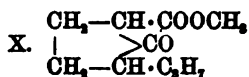
V. Abhandlung. Synthese des Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentanon-2 (Dihydrocamphoron oder Dihydropulegonen) aus Cyclopentanon-2-carbonsäureester-1. (Mitbearbeitet von P. Schüler.) Da die Cyclohexanon-2-carbonsäuren sich besonders geeignet zu Synthesen alkylierter Cyclohexanone erwiesen haben, prüfen die Vff.

die Verwendbarkeit der Cyclopentanon-2-carbonsäureester-1. (Die Vff. versuchten zunächst die Darst. der Cyclopentanon-2-carbonsäureester aus den Cyclopentanon-2-oxalsäureestern-1, doch scheiterten die Vers. daran, daß die letztgenannten Ester entgegen dem Verhalten der Cyclohexanonoxalester beim Erhitzen nicht CO abspalten. Das Ausgangsmaterial wurde daher nach dem bekannten Verfahren von DIECKMANN dargestellt.

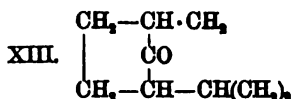
Isopropyl-1-cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester-1, $C_{10}H_{18}O_3$ (VIII). Aus 1,11 g Kalium und 0,9 g Natrium, die unter Xylol und Benzol fein zerteilt werden, 10,5 g



Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester-1 und 15 g (oder mehr) Isopropyljodid bei 100–110°. Öl. $K_{p_{11}}$. 112°. — *Semicarbason*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$. F. 193–194°, wl. in Methylalkohol. Analog wurde erhalten: *Isopropyl-1-cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester-1*. $K_{p_{11}}$. 119°. Kocht man 80 g des Methylesters 3 Stunden mit einer Lsg. von 0,2 g Na in 25 cem Methylalkohol, so erhält man durch Aufspaltung des Ringes α -Isopropyladipinsäuremethylester, $C_{11}H_{20}O_4$ (IX). Öl. $K_{p_{15}}$. 132–133°. Analog entsteht der α -Isopropyladipinsäureäthylester. $K_{p_{15}}$. 130–155°. — *Isopropyl-3-cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester-1*, $C_{10}H_{18}O_3$ (X), entsteht aus 13 g



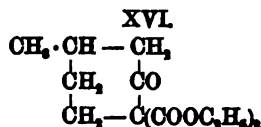
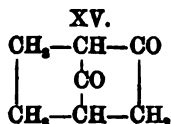
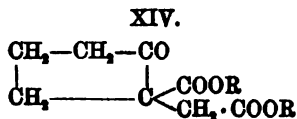
α -Isopropyladipinsäuremethylester beim Erhitzen mit 2,8 g Natriumdraht auf 75°. Öl. $K_{p_{11}}$. 116–120°. — *Semicarbason*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$. Verfl. Nadeln. F. 134 bis 135°, ll. in Methylalkohol. — *1-isopropyl-3-cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester-1*, $C_{11}H_{20}O_3$, entsteht analog aus Isopropyladipinsäureäthylester. Öl. $K_{p_{15}}$. 128–129°. — *Isopropyl-3-methyl-1-cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester* (*Dihydrocamphoroner* oder *Dihydropulegenoncarbonester*), $C_{12}H_{20}O_3$ (XI). 0,5 g Kalium und 0,2 g Natrium werden in 10 g Xylol bei 100° legiert u. erst mit 3,5 g Isopropyl-3-cyclopentanon-2-carbonester-1 und darauf mit 3 g Methyljodid bei 100° in Bk. gebracht. Öl. $K_{p_{15}}$. 130–135°. Kocht man 10 g Isopropylcyclopentanon-2-carbonester-1 (s. oben) mit einer Lösung von 15 g krystallinischem Bariumhydrat in 600 cem W., so entsteht *Isopropyl-1-cyclopentanon-2*, $C_8H_{14}O$ (XII). Menthonartig riechendes Öl. K_p . 175 bis 176° unter teilweiser Verharzung. — *Semicarbason*, $C_8H_{17}N_3O$. F. 183–184°.



Analog liefert der vorstehende Dihydrocamphoroner *Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentanon-2* (*Dihydrocampherphoron* oder *Dihydropulegenon*) (XIII). Menthonartig riechendes Öl. K_p . 181–186° unter starker Verharzung. — *Semicarbason*. Krystalle

aus Methylalkohol. F. 193–194,5°.

VI. Abhandlung. Über Dicarbonsäureester cyclischer Monoketone. Vf. untersucht in dieser Arbeit Dicarbonester von der Konstitution des Cyclopentanon-2-essigester-1-carbonesters-1 (XIV.), die gleichzeitig β - und γ -Ketonsäureester sind. Aus ihnen entstehen durch Verseifen und Abspalten von CO_2 die Cyclopentanon-2-essigsäure und



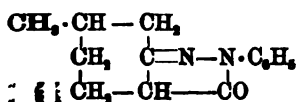
deren Ester. Aus letzteren versucht Vf. durch innere Kondensation zu einem bi-

cyclischen Diketon von der Formel XV. zu gelangen, jedoch verläuft die Kondensation in anderem Sinne und führt anscheinend zu einem Dicyclopentanonacetessigester.

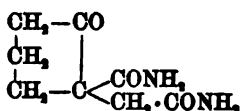
Methyl-1-cyclohexanon-3-dicarbonsäureester-4,4, $C_{13}H_{20}O_5$ (XVI). (Bearbeitet von Albert Harzer.) Zu der berechneten, unter Toluol zerstäubten Menge Natrium wird Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4 und nach beendeter Wasserstoffentw. Chlorameisensäureester zugefügt. Gelbes Öl. Kp_{17} . 232° . Kp_{11} . 221° . Liefert kein Semicarbason. Phenylhydrazin liefert das schon von Hesse dargestellte Pyrazolon-derivat (XVII). Konz. NaOH spaltet in Methyl-3-hexanon-1 und CO_2 .

Cyclopentanon-2-essigester-1-carbonester-1, $C_{11}H_{18}O_5$ (XIV). (Bearbeitet von Paul Schüler.) Aus 4,4 g Na in 60 ccm A. mit 31 g Cyclopentanon-2-carbonsäureäthyl-

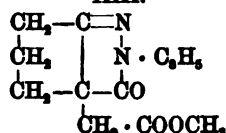
XVII.



XVIII.

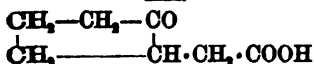


XIX.

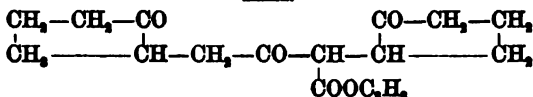


ester-1 (unter Kühlung) und 33 g Bromessigsäureäthylester. Öl. Kp_{14} . $162-163^\circ$. — **Semicarbason**, $C_{11}H_{18}O_4N_2$. F. $148-149^\circ$. Analog entsteht aus 25 g Cyclopentanoncarbonsäuremethylester mit 30 g Bromessigsäuremethylester der **Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester-1-essigsäuremethylester-1**. Kp_{15} . $153-154^\circ$. Kp_{17} . $157-158^\circ$. — **Semicarbason**. F. $180-181^\circ$. Läßt man 4 g des Methylesters mit NH_3 -gesättigtem Methylalkohol stehen, so erhält man **Cyclopentanon-2-carbonamid-1-essigsäureamid-1**, $C_8H_{11}O_5N_2$ (XVIII). Krystalle aus h. W. F. $162-163^\circ$, unl. in Ä., ll. in Methylalkohol. Erwärmt man 4 g des Methylesters mit 2 g Phenylhydrazin kurze Zeit auf dem Wasserbad, so entsteht ein **Pyrazolonderivat**, $C_8H_9O_5N_2$ (XIX). Elfenbeinfarbige Krystalle aus Methylalkohol. F. $146-147^\circ$. Kocht man 20 g des Äthylesters mit 20 g W. u. 20 g konz. HCl 12 Stunden lang, so entsteht **Cyclopentanon-2-essigsäure-1**, $C_7H_{10}O_5$ (XX). Krystallinische M. F. $50-51^\circ$, all. in Ä., unl. in Lg. und Bzl. Durch Esterifizierung mit A. und HCl entsteht daraus der **Äthylester**. Öl. Kp_{18} . $129-130^\circ$. — **Semicarbason**, $C_{10}H_{17}O_5N_2$. F. $173-174^\circ$. Behandelt man 10 g des Äthylesters mit 1,4 g Natriumdraht, so entsteht anscheinend

XX.



XXI.

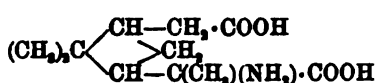


α, γ -Dicyclopentanonacetessigester (XXI). Gelbes, zähes Öl. Kp_{22} . $240-260^\circ$, ll. in Ä., all. in A., unl. in Lg. — **Semicarbason**, $C_{17}H_{28}O_6N_2$. F. $191-192^\circ$, wl. in Methylalkohol. Kocht man 10 g Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester-1-essigsäureäthylester-1 mit einer Lsg. von 0,2 g Na in 10 ccm A., so entsteht **Pentatricarbonsäureäthylester-1,4,5**, $C_{14}H_{24}O_8 = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Öl. Kp_{18} . $188-189^\circ$. Der entsprechende **Pentatricarbonsäuremethylester-1,4,5** hat den Kp_{18} . $180-181^\circ$. Kocht man den Ester mit der gleichen Menge konz. HCl, so entsteht die freie **Pentatricarbonsäure**, $C_6H_8O_8$, die nicht krystallisiert, aber beim Erhitzen im Vakuum ein **Anhydrid**, $C_6H_4O_8$, liefert. Weiße Krystalle aus Bzl. F. 95° , ll. in W., wl. in k. Ä. und Bzl. Aus dem Anhydrid wurde mit W. auch die freie S. krystallinisch erhalten. Strahlige Gebilde. F. 81 bis 84° , ll. in W. und Ä., wl. in k. Bzl.

Methyl-1-cyclohexanon-3-essigester-4-carbonester-4, $C_{14}H_{22}O_5$ (XXII). (Bearbeitet

**William Augustus Tilden u. Donald Francis Blyther, Über die vom Pinon
abgeleitete Aminodicarbonsäure. Die Vff. beschreiben vorläufig Darst. und Eigen-**

schaften der zuerst von TILDEN u. BURROWS (J. Chem. Soc. London 87. 344; C. 1905. I. 1243 u. 1644) erhaltenen *Aminodicarbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_4N$, von wahrschein-



lich nebenstehender Formel. Das Pseudoxim der Pinencarbonsäure (5 g) wird mit 15 ccm konz. HCl u. 15 ccm W. im Rohr 4 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Die durch

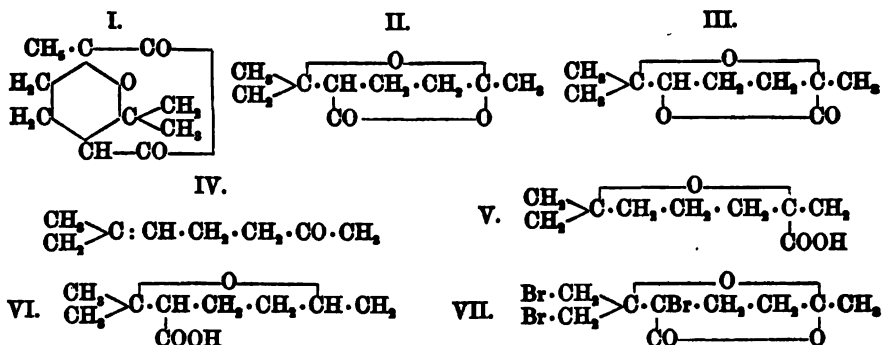
Wasserdampfdestillation gereinigte saure Fl. hinterläßt beim Verdunsten das Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}O_4N \cdot HCl$. Farblose Prismen oder Platten aus verd. HCl, all. in W. Zers. sich bei ca. 236°. Aus der Lsg. des Chlorhydrats wird die freie Säure mit Silbercarbonat oder auch mit Soda erhalten. Farblose Prismen aus W. oder verd. A.; F. 273° unter Zers.; swl. in W. — Nitrat, $C_{11}H_{10}O_4N \cdot HNO_3$. Farblose Nadeln; all. in W.; F. ca. 195° unter Zers. — Saures Oxalat, $C_{11}H_{10}O_4N \cdot H_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Lange, farblose Prismen aus W.; F. 279°. — Cu-Salz, $C_{11}H_{10}O_4N \cdot Cu \cdot 4H_2O$. Durch Lösen von Kupfercarbonat in der h. verd. Lsg. des Chlorhydrats. Blaue Prismen; unl. in W., A. und Ä.; l. in Eg. mit grüner Farbe. Beim Erhitzen wird das Salz unter Wasserverlust violett, verliert bei 150° 3 $\frac{1}{2}$ Mol. W., zers. sich aber dann. Chlorhydrat des *Monodithylesters*, $C_{11}H_{12}O_4N \cdot HCl \cdot H_2O$. Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lsg. des Chlorhydrats der Säure. Farblose Platten; F. 241°; all. in W. Liefert mit Soda den freien Ester $C_{11}H_{12}O_4N \cdot H_2O$. Nadeln mit 1 Mol. W. aus absol. A.; F. 250°. *Acetylverb.* der Säure $C_{13}H_{14}O_4N$. Das Chlorhydrat der Säure wird mit Eg. und Essigsäureanhydrid erhitzt. Mkr. rhombische Platten aus einem Gemisch von Eg. und Essigester; F. 223°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 255. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1563–66. Nov. 1906. London. Royal College of Sciences.)

POSNER.

Hans Rupe u. Walther Lotz, *Über Cineolsäure. V. Mitteilung: Cineolsäureanhydrid und Brom*. Während *Cineolsäure* selbst aus Brom unverändert umkrystallisiert werden kann, reagiert das *Anhydrid* mit dem Halogen unter explosionsartigen Erscheinungen. Löst man es jedoch in eingekühltem Chlf. und tropft langsam etwa 5 Atomgewichte Brom ein, so läßt sich ein halbf. Gemisch von Bromiden erhalten, aus welchem Methylalkohol eine feste, bei 125–150° schm. Substanz abscheidet (7–8 g aus 10 g Anhydrid); in den Mutterlaugen bleiben weit größere Mengen eines schweren, hellgelben, aber bald verharzenden Öles. Die festen Anteile des Rk.-Prod. ließen sich durch oft wiederholte Krystallisation aus Methylalkohol schließlich in 2 Bromide $C_9H_{11}O_4Br$ trennen, von welchen das bei 156 bis 157° schm., weniger 1. Bromid A stets in reichlicherer Menge als das bei 129° schm. Bromid B (manchmal auch ausschließlich) entstand. — Nach W. Lotz krystallisieren beide Bromide in rhombischen Formen, die bei A prismatisch, bei B tafelig ausgebildet sind. — Gegen Alkalien verhalten sich beide Bromide gleichartig: in k. ätzenden u. kohlensauren Alkalien sind sie unl., und erst bei längerem Kochen bilden sich unter starker Verschmierung Lsgg., aus denen beim Ansäuern kleine Mengen einer bei 172–174° schm., gegen $KMnO_4$ beständigen *Säure* $C_9H_{11}O_4$ oder $C_9H_{14}O_4$ ausfallen. — Bei der Entstehung der Bromide $C_9H_{11}O_4Br$, die mithin den Charakter von Lactonen zeigen, verliert das Cineolsäureanhydrid (I) 1 Mol. *Kohlenoxyd*, während gleichzeitig 3 H-Atome durch Br ersetzt werden. Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieser Bromide haben noch nicht ganz zum Ziel geführt; bei allen Bemühungen, HBr abzuspalten, bildeten sich völlig verschmierte Massen; bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. erhielten Vff. etwas *Methylheptenon* (IV.); bei 3–4-stünd. Kochen mit A. + Zinkstaub trat Geruch nach Acetaldehyd auf, und es wurde zu 25% der Theorie ein δ -Lacton $C_9H_{14}O_4$ gewonnen. Rautenförmige, durchsichtige Tafeln aus Lg.; F. 50–51°; K_{p14} 117–118,5°, K_{p20} 126–128°; all. in k. W., all. in A., Bal., Chlf., swl. in Lg.; schmeckt etwas bitter;

die wss. Lsg. färbt Lackmus rot; läßt sich der äth. Lsg. mit Soda nur langsam entziehen. — Beim Kochen der wss. Lsg. mit Kreide bildet sich das Ca-Salz einer *Oxysäure* $C_9H_{10}O_4$ in Krystallwarzen. — Beim Dest. unter gewöhnlichem Druck spaltet das Lacton CO_2 ab und geht in *Methylheptonon* über, dessen Semicarbazon bei 134° schmilzt.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus dem Cineolsäureanhydrid (I.) kann zu den Lactonen II u. III. führen, die beide beim Verlust von CO_2 Methylheptonon (IV.) liefern müssen. — Wie nun in der nachstehend referierten Abhandlung gezeigt ist, spaltet sich bei der Einw. von H_2SO_4 auf Cineolsäure und deren Anhydrid die am tertiären C-Atom des Anhydrids haftende CO -Gruppe ab, da das resultierende Lacton sich in Dimethylbenzoesäure umwandeln läßt. Diesem Lacton liegt mithin nicht

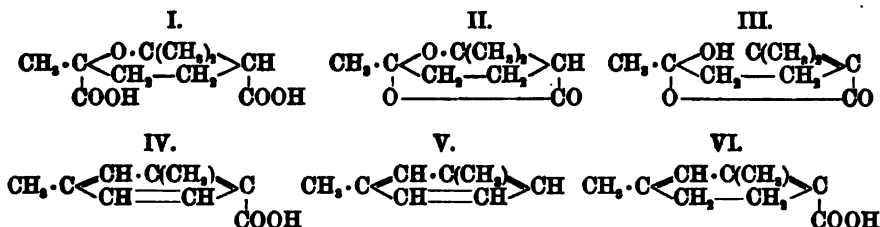


die von RUPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1129; C. 1900. I. 1131) aus Cineolsäure, sowie von RUPE und SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1502; C. 1905. I. 1369) aus Methylheptonon synthetisierte Cinensäure V., sondern die noch unbekannte Säure VI. zugrunde. Die B. des δ -Lactons $C_9H_{10}O_3$ aus den bromierten Lactonen $C_9H_{11}O_3Br$ beweist, daß in diesen die Halogenatome in leicht reduzierbarer Stellung haften müssen, wie dies z. B. Formel VII. ausdrückt; ob die beiden Bromide stereoisomer, oder aber strukturisomer sind, ist allerdings noch unentschieden. — Das eingangs erwähnte ölige Hauptprodukt der Einw. von Brom auf Cineolsäureanhydrid zers. sich bei der Dest. auch unter stark vermindertem Druck; bei Verss. zur Abspaltung von HBr , sowie bei der Reduktion wurden in sehr geringer Menge die gleichen Derivate erhalten wie aus den festen Bromiden; beim Kochen mit Al , $SnCl_4$ und HCl und ebenso bei der Reduktion mit Zinkstaub und Et . bildete sich ein Ester, der bei der Verseifung *Cineolsäure* ergab. — Beim Kochen mit $NaOH$ entstanden kleine Quantitäten einer bromfreien, gegen $KMnO_4$ beständigen, bei 172° schm. Säure, die vielleicht mit der aus den festen Bromiden gewonnenen identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4076—83. 8/12. [18/11.] 1906. Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

Hans Rupe u. Walther Lotz, *Über Cineolsäure. VI. Mitteilung: Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolsäure.* Behandelt man *Cineolsäure* (I.) oder besser deren *Anhydrid*, mit kalter konz. H_2SO_4 , so entsteht unter Entw. von Kohlenoxyd das schon im voranstehenden Ref. beschriebene *Lacton der isomeren Oxycinensäure* (II.), d. h. es tritt auch hier eine der in letzter Zeit besonders von BISTRZYCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 839; **39**, 67; C. 1905. I. 874; 1906. I. 758) studierten Abtrennungen des Carbonyls von tertiären C-Atomen ein. Wird das Lacton, bezw. *Cineolsäure* oder deren Anhydrid mit konz. H_2SO_4 erwärmt, so erhält man nach Isomerisation des Lactons zur Verb. III. durch Wasserabspaltung u. Wegoxydieren

zwei H-Atome die *1,3-Dimethylbenzoesäure*-(4) (IV.). — Nach WALLACH u. GILDEMEISTER (LIEBIGS Ann. 246. 268) bildet sich beim Dest. der Cineolsäure unter CO- und CO₂-Entw. Methylheptenon, das beim Schmelzen mit ZnCl₂ oder Behandeln mit verd. H₂SO₄ in *1,3-Dimethyl-5,6-dihydrobenzol* (V.) übergeht; den gleichen KW-stoff erhielten Vff. nunmehr auch beim Schmelzen des Lactons der isomeren Oxycineensäure mit ZnCl₂; wahrscheinlich tritt hierbei als Zwischenprod. die *1,3-Dimethyl-5,6-dihydrobenzoesäure*-(4) (VI.) auf, die aber unter diesen Bedingungen nicht beständig ist und alsbald CO₂ abspaltet.



Schüttelt man *Cinensäureanhydrid* mit k. konz. H₂SO₄ bis zur Lag., so entweicht unter Schäumen CO, und beim Aufgießen auf Eis kann man durch Ausäthern etwa 90% der berechneten Menge des Lactons der isomeren Oxycineensäure (Tafeln aus Lg.; F. 50—51°) gewinnen. — Erwärmt man dieses Lacton (oder auch Cinensäureanhydrid) dagegen mit H₂SO₄, bis die sich dunkelrot färbende Lag. anfängt, SO₂ zu entwickeln, so erhält man die theoretische Quantität der bereits von BIRUKOW (LIEBIGS Ann. 246. 286) beschriebenen *1,3-Dimethylbenzoesäure*-(4); flache Nadeln; F. 125—126°; sl. in h. W., A. — Bei Anwendung der freien *Cineolsäure* ist auch in diesem Falle die Ausbeute geringer. — Die auf den drei angegebenen Wegen, wie auch die aus m-Xylidin über die Diazoverb. und das Nitril synthetisierte Säure lieferte beim 4—5-stünd. Erhitzen mit p-Toluidin auf 200—220° dasselbe *p-Toluidid*; in A. ll. in W. swl. Nadeln vom F. 152°. — Als das Lacton mit ZnCl₂ $\frac{1}{4}$ Stdn. auf 70—80° und dann noch nach beendigter Gasentw. kurze Zeit auf 110° erwärmt wurde, entstand *5,6-Dihydro-1,3-xylol*; Kp. 132—134,5°; $n_D^{20} = 1.46867$; entfärbt KMnO₄ rasch; geht beim Behandeln mit H₂SO₄ + HNO₃ in *5,6-Dinitro-1,3-xylol* über, das nach dem Umlösen aus verd. A. bei 90—91° schm. — Neben dem Dihydro-m-xylol entstehen bei der ZnCl₂-Schmelze des Lactons kleine Mengen einer Säure, die aus verd. A. in Nadeln vom F. 122° krystallisiert, in Sodalg. gegen KMnO₄ beständig ist und vermutlich *1,3-Dimethylbenzoesäure*-(4) darstellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4083—86. 8/12. [16/11.] 1906. Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

Julius Schmidlin, *Das Triphenylmethyl und der dreiwertige Kohlenstoff. Zur Konstitution des Bispinakolins.* Für die Konstitutionsaufklärung des *Triphenylmethyls* ist der Umstand von Wichtigkeit, daß die Mg-Verb. des *Triphenylchlormethans* (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 628; C. 1906. I. 1022) in zwei Formen auftritt: bei der Einw. von Mg auf Triphenylchlormethan in absolut äther. Lag. entsteht zuerst eine Mg-Verb. vom Typus des Triphenylmethyls, die α -Form, die mit verd. HCl *Triphenylmethyl* u. *Triphenylmethan*, mit CO₂ keine Triphenylessigsäure, mit Benzaldehyd wahrscheinlich *p-Benzoyltriphenylmethan* (Vf. bezeichnet die Subst. vorläufig als γ -Benzpinakolin) liefert. Bei 3-stdgem. Erhitzen einer Bzl.-Lsg. der α -Verb. auf dem Wasserbad lagert sie sich in die β -Form um, deren Verhalten den normalen Umsetzungen einer GRIGNARDSchen Verb. von der Formel (C₆H₅)₃C-MgCl entspricht. Sie gibt mit verd. HCl quantitativ *Triphenylmethan*, beim Ein-

leiten von CO_2 *Triphenylelessigsäure*, mit Benzaldehyd β -*Benspinakolin*, das wahrscheinlich durch Oxydation von primär entstandenem Tetraphenyläthylalkohol entsteht. Da das Triphenylmethyl nicht aus der umgelagerten β -Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{Mg}\text{Cl}$, sondern nur aus der ursprünglichen α -Form erhalten werden kann, da ferner die isomere α -Verb. die Gruppe $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ nicht mehr unverändert enthalten kann, so kann auch das aus dieser Verb. durch einfache Zus. entstandene Triphenylmethyl nicht mehr die Konst. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ haben. — Die bei der Einw. von Benzaldehyd auf die β -Form u. nachfolgende Oxydation eintretende Benzoylgruppe markiert die Stelle, wo ursprünglich die MgCl -Gruppe saß; trifft dies auch bei der α -Form zu, und ergibt die vom Vf. in Aussicht gestellte Unters. die Identität des aus der α -Form mit Benzaldehyd entstehenden γ -Benspinakolins mit p-Benzoyltriphenylmethan, so folgt hieraus die chinoide Struktur der α -Mg-Verb. u. des Triphenylmethyls.

Zur Darst. der α -Form der Mg-Verb. erhitzt man 5 g Triphenylchlormethan u. 1 g Magnesiumfeile mit 0,1 g Jod u. 70 ccm durch wiederholtes Eintragen von blankem Na bis zum fast völligen Verschwinden der H-Entwicklung getrocknetem Ä. eine Stunde auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden. — Beim Zers. mit verd. HCl erhält man annähernd gleiche Teile Triphenylmethan u. als Peroxyd abcheidbares Triphenylmethyl. Bei der Einw. von CO_2 auf die α -Verb. im Entstehungszustand entsteht Triphenylelessigsäure; beim Zers. einer fertigen Lag. erhält man viel Triphenylmethan neben wenig Triphenylelessigsäure. Vf. erklärt dies dadurch, daß sich bei der GRIGNARDSchen Rk. zunächst eine Ä.-Verb. des Mg-Komplexes von normaler Triphenylmethanstruktur bildet, die beim Erwärmen unter Abspaltung des Äthers in die α -Form von Triphenylmethylstruktur übergeht.

γ -*Benspinakolin* erhält man aus Benzaldehyd u. der α -Form nur dann, wenn der Ä. sorgfältigst getrocknet u. die Mg-Verb. größtenteils als Pulver oder Kruste ausgeschieden war. Man erhitzt 10 g Triphenylchlormethan mit 0,4 g Jod, 2 g Magnesiumfeile und 50 ccm Ä. $1\frac{1}{2}$ Stdn. im langsamen H-Strome zum lebhaften Sieden, bringt die abgeschiedene Mg-Verb. durch Zus. von 70 ccm trockenem Bzl. in Lag. u. setzt 14 g Benzaldehyd zu, worauf die Fl. aufsieht u. sich tiefrot färbt; dann wird der Ä. entfernt, die Bzl.-Lag. nach 4-stdg. Erwärmen unter Rückfluß vom Mg abgegossen, mit HCl zersetzt, nach dem Waschen mit W. u. Lauge getrocknet u. eingedampft. Den zurückbleibenden honigähnlichen Sirup nimmt man in Lg. auf und läßt an der Luft eindunsten. Das entstandene γ -Benspinakolin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$, bildet farblose Nadeln (aus Ä.), F. $165\text{--}166^\circ$; unl. in W., l. in h., wl. in k. A., ll. in Ä. u. Bzl. Mit Acetylchlorid verändert es sich nicht; in konz. H_2SO_4 ist es goldgelb lösl. — Die stabile β -Magnesiumverb. erhält man durch 3-stdgs. Erhitzen der α -Form in trockenem Zustand oder in Bzl.-Lag. auf $80\text{--}90^\circ$. Durch Zusatz von Benzaldehyd zur Bzl.-Lag., 2-stdgs. Erhitzen der Fl. auf dem Wasserbad, Zers. mit HCl etc. erhält man β -*Benspinakolin* vom F. $178\text{--}179^\circ$, das durch Vergleich mit synthetisch dargest. Prod. identifiziert wurde.

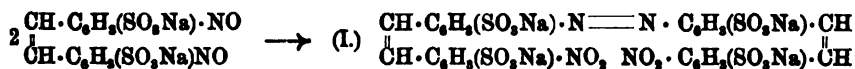
Um zu beweisen, daß das beim Einleiten von O in die ursprüngliche Lag. der Mg-Verb. gebildete Peroxyd nicht aus Triphenylmethyl, sondern aus der Mg-Verb. entstanden ist, u. daß das beim Zers. der α -Verb. erhaltene Triphenylmethyl wirklich erst im Moment der Zers. der Mg-Verb. entsteht u. nicht etwa durch direkte Einw. des Mg auf Triphenylchlormethan gebildet wurde, verfährt Vf. in folgender Weise: α -Mg-Verb. wurde in Bzl.-Lag. umgelagert, dann CO_2 eingeleitet; nach Abfiltrieren der Triphenylelessigsäure erwies sich die Fl. als frei von Triphenylmethyl. Unterzieht man Triphenylmethyl derselben Behandlung (Erhitzen mit Mg und Ä., mit Bzl. etc.), so bleibt es zum größten Teil unverändert u. ist als Peroxyd abscheidbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4183—98. 8/12. 1906. [7/11.] Zürich. Chem. Lab. des Polytechn.)

BLOCH.

Julius Schmidlin, *Beiträge zur Hexaphenyläthanfrage*. (cf. GOMBERG, CONE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2970; C. 1906. II. 1498.) Hexaphenyläthan entsteht höchstwahrscheinlich durch Einw. von *Triphenylchlormethan* auf seine eigene normale β -Mg-Verb. (vgl. vorst. Ref.): $(C_6H_5)_3C \cdot Cl + ClMg \cdot C(C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3 + MgCl_2$. — *Benspinakon* ist mit Anilin nicht zu Diaminohexaphenyläthan kondensierbar; ebensowenig entsteht Pentaphenyläthanol aus Phenylmagnesiumjodid u. dem Ester der Triphenylelessigsäure. Bei der Einw. von *Benzophenon* auf die β -Mg-Verb. des Triphenylchlormethans bewirkt das anwesende überschüssige Mg Reduktion des Benzophenons zu *Benspinakon*, bei höherer Temperatur zu *Tetraphenyläthyliden*, $C_{18}H_{12}$. Bei Anwendung von im H-Strom filtrierten Legg. der Mg-Verbb. erhält man aus der α -Verb. mit Benzophenon bei kurzem Erhitzen auf 250° geringe Mengen eines bei 170–171° schm., farblosen, in konz. H_2SO_4 blutrot l., aber durch W. wieder farblos fällbaren Körpers, aus der β -Form sehr geringe Mengen eines Körpers vom F. 260°, vielleicht aus unverändertem Triphenylchlormethan u. der Mg-Verb. entstandenes Hexaphenyläthan.

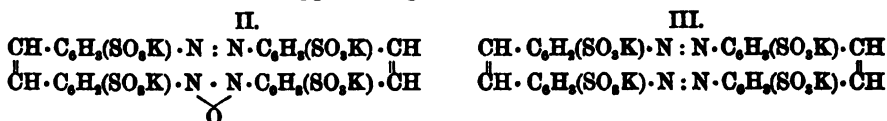
Zur Darst. des *Hexaphenyläthans*, $C_{18}H_{12}$, erhitzt man die β -Mg-Verb. mit Triphenylchlormethan 1 Std. auf 240°, nimmt in Bzl. auf, zers. mit HCl, krystallisiert wiederholt aus Bzl. um u. trennt durch Extrahieren mit w. PAe. u. Leg. von dem als Hauptprod. entstandenen Triphenylmethan. Die Verb. ist aber auch durch öfteres Umkryst. aus Bzl. u. Behandeln mit HCl nicht frei von Mg zu erhalten; weiße Krystalle (aus Bzl.); sintern bei 240° schwach, bei 260° stark, F. 275–276° unter Braunfärbung u. Blasenbildung; unl. in konz. H_2SO_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4198–4204. 8/12. [7/11.] 1906. Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Arthur George Green u. Percy Field Grosland, *Die Farbstoffe der Stilben-gruppe*. III. Teil. Es ist früher (J. Chem. Soc. London 85. 1424. 1432; C. 1904. II. 1739. 1740) gezeigt worden, daß durch die erste Einw. kaustischer Alkalien auf *p-Nitrotoluidisulfosäure* eine unbeständige und leicht oxydierbare *Dinitroostilbendisulfosäure* gebildet wird. Um die weitere Veränderung dieses Zwischenprod., aus dem die Farbstoffe der Stilbenreihe entstehen, zu studieren, haben die Vff. typische Farbstoffe dieser Klasse: *Stilbengelb 8 G* u. *4 G*, *Direktgelb* und *Mikadoorange* auf folgende Weise untersucht. A. Best. der Wasserstoffmenge, die nötig ist, um den Farbstoff zu Diaminostilbendisulfosäure zu reduzieren. Hierfür wurde Titration mit Titantrichlorid angewandt. B. Best. der Äthylengruppen durch die Permanganatmenge, welche nötig ist, um die Farbstoffe in k. verd., wss. Leg. zu Aldehyden zu oxydieren. C. Isolierung und Charakterisierung der entstehenden Aldehyde. Die Resultate sprechen für die Annahme, daß als zweite Stufe der Umwandlung Kondensation zwischen zwei Molekülen der intermediären Dinitroverb. stattfindet, u. zwar in folgender Weise:



Die so entstehende *Dinitroasodistilbendisulfosäure* stellt die Struktur des grünlichsten Gelbs der Reihe dar. Die rötlicheren Gelbs und Orangegelbs entstehen daraus durch Reduktion der beiden Nitrogruppen zuerst zur Azoxy- dann zur Azo-gruppe. *Stilbengelb 8 G* und *4 G* bestehen fast völlig aus dem Natriumsalz der *Dinitroasodistilbendisulfosäure* (I.). — *Direktgelb* ist weniger rein, scheint aber hauptsächlich aus dem Natriumsalz der *Azoxyasodistilbendisulfosäure* (II.) zu bestehen. — *Mikadoorange* konnte nicht ganz rein erhalten werden, gab aber Resultate, die annähernd auf das Salz der *Disasodistilbendisulfosäure* (III.) stimmen. Es scheint daher, daß alle Farbstoffe der Stilbenreihe wahre Asoverbb. sind. Ihr Chromophor ist eine

Azogruppe, sie unterscheiden sich aber von den meisten anderen Azofarbstoffen dadurch, daß auxochrome Gruppen völlig fehlen.



Stilbengelb 8 G (CLAYTON) entsteht am besten, wenn man Dinitrostilbendisulfosäure in alkoh. Lsg. mit der eben zur Reduktion nötigen Menge Glucose auf 80° erhitzt. Ein ganz ähnliches aber weniger reines Prod. entsteht durch Oxydation von Direktgelb mit Natriumhypochlorit (*Mikadogoldgelb*). Der durch Umfällen mit Chlorkalium gereinigte Farbstoff bildet ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver. Löst man 38 g des reinen Farbstoffs in 2 l W. und oxydiert unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 16,8 g KMnO_4 in 2 l W., so erhält man ein Gemisch der Kaliumsalze von *Nitrobenzaldehydsulfosäure* u. *Asobenzaldehydsulfosäure*, von denen letzteres in verd. A. oder in KCl-Lsg. weniger l. ist. Eine bessere Trennungsmethode ist das Verhalten gegen Benzidin, mit dem sich nur der Azoaldehyd zu einer unl. dunkelbraunen Asomethinverb. kondensiert. Diese Rk. ist so scharf, daß man durch sie den Azoaldehyd titrimetrisch bestimmen kann. Als Indicator dient p-Aminodiphenylamin, das in saurer Lsg. nur mit dem Azoaldehyd eine dunkelviolettblaue Fällung gibt. Auch mit p-Phenylendiamin gibt nur der Azoaldehyd eine rotbraune Asomethinverb. Kaliumsalz der 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfosäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{CHO}$. Farblose Nadeln oder Prismen. (GREEN, WAHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3097.) Kaliumsalz der 4-Asobenzaldehyd-2-sulfosäure, $(\text{N})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})(\text{CHO})]_2$. Krystallinische M. Scheint in zwei Modifikationen zu existieren, von denen die eine II., die andere swl. in k. W. ist. Gibt mit Phenylhydrazin ein rotbraunes Hydrason. Bei Zusatz von Zinkstaub zu einer alkal. Lsg. des Azoaldehyds entsteht eine lackmusblaue Färbung. — *Stilbengelb 4 G* (CLAYTON) entsteht ähnlich, wie der Farbstoff 8 G nur unter Anwendung von etwas mehr Glucose, und hat im wesentlichen die gleiche Zus., enthält aber eine kleine Menge der entsprechenden Oxyazoverb. Scharlachrotes, halb krystallinisches Pulver. — *Direktgelb R T.* (CLAYTON) entsteht beim Erhitzen von p-Nitrotoluolsulfosäure mit überschüssigem NaOH auf 60–80°. Der Farbstoff wurde über das wl. Ca-Salz gereinigt. Der Farbstoff ist im wesentlichen das K-Salz der *Asoxyasodistilbendisulfosäure* (II.). Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht wahrscheinlich ein Gemisch von Asobenzaldehydsulfosäure u. Azoxybenzaldehydsulfosäure, die aber nicht getrennt werden konnten. — *Mikadoorange* (LEONHARDT) entsteht durch Kondensation von p-Nitrotoluolsulfosäure mit NaOH bei Ggw. reduzierender Agenzien. Es scheint neben dem Kaliumsalz der *Disasodistilbendisulfosäure* noch asomethinartige Nebenprodd. zu enthalten. (Proceedings Chem. Soc. 22. 256–57. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1602–14. Nov. 1906. Leeds. Univ. Department of tinctorial Chem.)

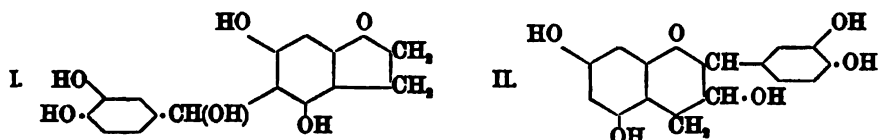
POSENER.

Emil Fischer, *Notiz über die Löslichkeit des β -naphthalinsulfosauren Natriums in Wasser und Salzsäure*. Das Na-Salz der β -Naphthalinsulfosäure kann bei der Isolierung und Erkennung der Aminosäuren mittels β -Naphthalinsulfoderivaten die Ursache von Irrtümern sein, da es wegen seiner geringen Löslichkeit in W. u. HCl bei Anwendung von konz. Fil. in reichlicher Menge ausfallen kann. Von 100 Tln. Lösungsmittel werden bei 23,9° aufgenommen:

Wasser	n. HCl	2-n. HCl	3-n. HCl	5-n. HCl
6,04	6,47	5,35'	4,13	2,42,

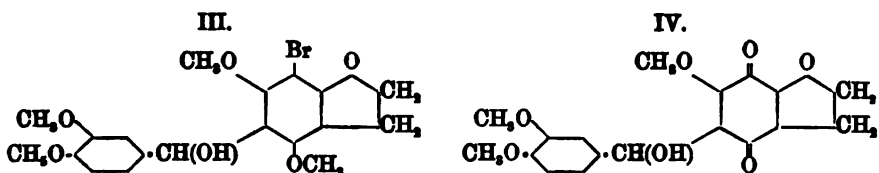
Die ursprüngliche Löslichkeitsvergrößerung durch Zusatz von HCl, die mit dem β -naphthalinsulfosauren Na kein gemeinsames Ion hat, steht in Übereinstimmung mit der modernen Lösungstheorie und den Arbeiten von NOYES; die Verringerung der Löslichkeit bei größerer Konzentration der HCl ist wohl auf die wasserentziehende Wirkung des HCl zurückzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4144—45. 8/12. [27/11.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst.) BLOCH.

St. v. Kostanecki und V. Lampe, *Zur Kenntnis des Catechins*. Nach v. KOSTANECKI und TAMBOUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1867; C. 1902. II. 51), KARNOWSKI u. TAMBOUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2408; C. 1902. II. 448), sowie v. KOSTANECKI und KREMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2410; C. 1902. II. 448) hat das *Catechin* die Formel $C_{12}H_{14}O_6 + 4H_2O$ und enthält 5 OH-Gruppen, von welchen nur 4 leicht methylierbar sind; sein Tetramethyläther geht bei der Oxydation unter Verlust einer Methylgruppe und eines H-Atoms in den chinonartigen Catechontrimethyläther über. — Auf Grund dieser Angaben, sowie der Beobachtungen von HLASIWETZ (LIEBIGS Ann. 184. 118) ist anzunehmen, daß im Catechin 2 Benzolkerne, und zwar ein Phloroglucin- und ein Protocatechusäurerest, vorhanden sind, doch mußte die Frage bisher noch offen bleiben, ob ein Chroman- oder ein Cumaranderivat vorliegt. — Vff. entscheiden sich jetzt für letztere Eventualität und geben dem Catechin vorläufig die Formel I., welche mit den neu auf-



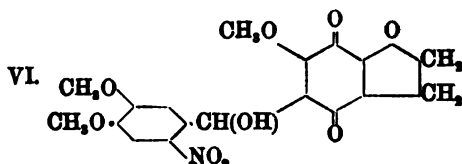
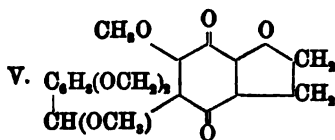
gefundenen Tatsachen (vgl. auch die 3 folgenden Ref.) in besserem Einklang steht als die inzwischen von PERKIN (J. Chem. Soc. London 81. 1160; C. 1902. II. 702) vorgeschlagene, gegen die besonders einzuwenden ist, daß ein Chroman-, bzw. γ -Pyranabkömmling dieser Formel durch Abspaltung von H_2O in ein Chromen-derivat überführbar sein sollte, was aber nicht gelingt.

Der bei der Darst. des Tetramethyläthers gleichzeitig, aber nur in geringer Menge entstehende *Catechinpentamethyläther*, $C_{20}H_{24}O_6$, findet sich in den alkoh. Mutterlängen; man gewinnt ihn am besten durch Behandeln des Tetramethyläthers mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat. Nadeln aus A.; F. 95°. — Der bei der Einw. von Brom auf eine belichtete Eg.-Lsg. des Tetramethyläthers erhältliche *Monobromcatechintetramethyläther* (Nadeln, die bei 173—174° schm. und sich oberhalb 200° unter Gasentw. zers.) muß die Formel III. haben, da er ebenso wie

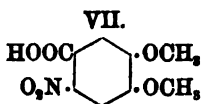


das Ausgangsmaterial bei der Oxydation mit w. $KMnO_4$ -Lsg. *Veratrumessigsäure*, $C_8H_8(OCH_3)_4(COOH)_2$, liefert und beim Kochen mit $NaOCH_3$ -Lsg. keinen HBr abspaltet; für die o-Stellung des Halogens zum Brückensauerstoffatom des Cumaranrings spricht die Tatsache, daß bei der Oxydation kein dem Catechontrimethyläther analoges Produkt zu erhalten ist. Hierzu kommt noch, daß letzterer Äther mit o-Toluyldiamin kein Azin liefert, also ein p- und kein o-Chinon ist. —

Monobromcatechinpentamethyläther, $C_{26}H_{22}O_8Br$, aus dem Pentamethyläther ebenfalls unter Mitwirkung des Sonnenlichtes dargestellt; Nadeln aus Alkohol, die bei $142-144^\circ$ schmelzen und sich erst über 180° zersetzen. — Der vermutlich für die spätere Aufklärung des „Catechubrauns“ wichtige *Catechontrimethyläther* (IV.) ergibt bei der Oxydation mit k. $KMnO_4$ -Lsg. reichliche Mengen Veratrum-säure; bei seiner B. muß also der ursprüngliche Brenzcatechinrest unangegriffen geblieben sein. Seine violette Lsg. in NaOH wird nach einiger Zeit bräunlichrot, und beim Ansäuern fällt dann eine bräunliche, nicht krystallisierbare Substanz aus. — Der *Catechontetramethyläther* (V.) wurde durch Oxydieren einer k. Eg.-Lsg.

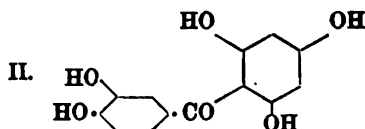
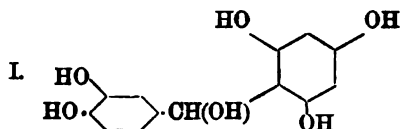


des Catechinpentamethyläthers mit Chromsäure gewonnen; zu Rosetten gruppierte, gelbe Nadelchen aus A.; F. $174-175^\circ$. — Der schon von KARNOWSKI u. TAMBOUR beschriebene *Nitrocatechontrimethyläther* muß Formel VI. besitzen, da er bei der Oxydation mit k. $KMnO_4$ -Lsg. die bei 187° schm. *6-Nitroveratrum-säure* (VII.) ergibt. — Zum Schluß machen Vff. noch auf eine Ähnlichkeit aufmerksam, welche der Catechintetramethyläther und seine Derivate mit dem *Cumaran* zeigen: Letsteres färbt sich mit $FeCl_3$ + konz. H_2SO_4 violett; beim Catechintetramethyläther ist die Nuance ein intensives Rotviolett, während dessen Bromderivat eine grüne, beim Stehen blau, dann schmutzig violett werdende Färbung gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4007—14. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.)



STELZNER.

St. v. Kostanecki und V. Lampe, *Zur Kenntnis des Maclurins*. Da das Catechin bei Annahme der im voranstehenden Ref. befürworteten Formel als ein dem *Leukomaclurin* (I.) entsprechenden Cumaranderivat erscheint, haben Vff. die Unters. des *Maclurins* (II.) in Angriff genommen, im besonderen, um das Verhalten

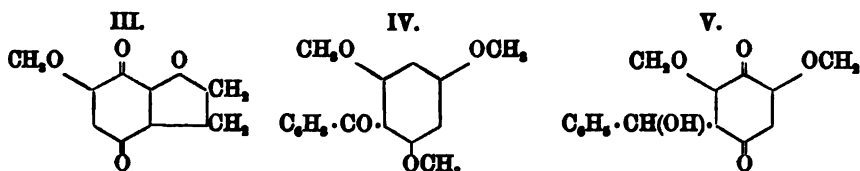


des Leukomaclurinpentamethyläthers bei der Oxydation mit dem des Catechintetramethyläthers vergleichen zu können.

Das *Maclurin* wird am besten in der Weise *methyliert*, daß man seine alkoh. Lsg. mit Dimethylsulfat und h. 50%ig. KOH behandelt, und nach Ablauf der stürmischen Umsetzung die Rk. wiederholt. Der so erhaltene *Maclurinpentamethyläther* (Blätter aus A., bezw. Bzl.-Lg.; F. 157°) erwies sich identisch mit dem von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1132) aus Protocotin gewonnenen *Veratroylphloroglucintrimethyläther*, ist also *2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzophenon*, $(CH_3O)_5C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OCH_3)_3$. — Durch Kochen mit alkoh. KOH u. Zinkstaub wird dieses Keton zum *Leukomaclurinpentamethyläther* (*2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzhydroi*), $(CH_3O)_5C_6H_2CH(OH) \cdot C_6H_4(OCH_3)_3$, reduziert; prismatische Nadeln aus A.; F. $109-110^\circ$; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot; die mit 1 Tropfen HCl versetzte alkoh.

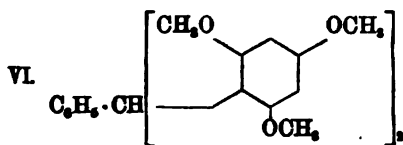
Lsg. färbt sich im Sonnenlicht violett und zeigt dann einen Absorptionsstreifen im Grün. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. bilden sich 2,6-Dimethoxybenzochinon, Veratrumaldehyd und Veratrumensäure. — (Zum Nachweis des Aldehyds ist dessen Phenylhydrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, sehr gut geeignet; Spieße aus A.; F. 115–117°.) — Der festgestellte Oxydationsverlauf ist demnach ein ähnlicher wie beim Catechintetramethyläther, nur daß hier der Protocatechusäurerest vom Chinonkern abgelöst wird; besondere Verss. zeigten dann aber, daß auch beim Catechintetramethyläther wenigstens partiell eine völlig gleichartige Oxydation eintreten kann, denn die bei der Bereitung des Catechontrimethyläthers abfallenden Mutterlauge enthielten Veratrumaldehyd und Veratrumensäure; allerdings ist es nicht gelungen, aus ihnen auch das zweite Spaltstück, das Methoxyeumaranchinon (III.) zu isolieren.

Die nachstehend beschriebenen Verss. beweisen, daß auch die Leukoverbb. anderer Phloroglucinketone ein analoges Verhalten wie das Catechin zeigen. — Bensophloroglucintrimethyläther (IV.) wurde aus dem Hydrocotoin mittels Dimethylsulfat in derselben Weise dargestellt wie der Maclurinäther; durch Kochen der alkoh.-alkal. Lsg. mit Zinkstaub ging er in den Leukobenzophloroglucintrimethyläther, d. h. 2,4,6-Trimethoxybenzhydrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$, über. Prismen aus A.; F. 124–126°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot; die Lsg. in A. + HCl wird am Licht violettrot u. zeigt dann einen Absorptionsstreifen im Grün. — Die Oxydation mit k. Chromsäure ergab 2,6-Dimethoxybenzochinon, Benzaldehyd und Benzoesäure. Es ist mithin anzunehmen, daß sich primär die dem Catechontrimethyläther analoge Verb. V. bildet, welche alsbald zu Dimethoxychinon und Benzaldehyd hydrolysiert



wird; vermutlich ist die $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe des Benzhydrols gegen den Angriff des Oxydationsmittels durch die beiden o-ständigen Substituenten geschützt.

Die Benzhydroläther lassen sich leicht durch Kochen der alkoh. Lsg. des Diphenylcarbinols mit HCl darstellen; der Benzhydrolmethyläther, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, ist ein mit Wasserdämpfen rasch flüchtiges, bei 270–271° sd. Öl; die Äthylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$, hat den Kp. 288°. — Als versucht wurde, den Leukobenzophloroglucintrimethyläther in gleicher Weise zu veräthern, entstand ein Prod., das nach Entfernung beigemengten Benzaldehyds zwar die Zus. des erwarteten Tetramethyläthers besaß, und das auch bei Anwendung von Dimethylsulfat oder Methyljodid beobachtet wurde, das aber in Wirklichkeit der Benzaldiphloroglucintrimethyläther (VI.) ist.



Die Konstitution dieser Substanz, die auch beim Äthyliren des Leukobenzophloroglucintrimethyläthers auftrat, ergab sich schließlich durch die Synthese aus Benzaldehyd und 2 Mol. Phloroglucintrimethyläther in sd. A. + etwas HCl.

Prismen aus viel A.; F. 181–183°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot; die belichtete alkoh.-salzsaure Lsg. zeigt dieselbe Farbe etc. wie diejenige des Leukobenzophloroglucintrimethyläthers; bei der Oxydation mit k. CrO_3 -Lsg. tritt Zerfall in 2,6-Dimethoxybenzochinon und Benzaldehyd, resp. Benzoesäure ein. — Veratraldiphloroglucintrimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3]_2$, wird durch kurzes Kochen von Leukomaclurinpentamethyläther mit A. + wenig HCl erhalten; das ent-

standene dicke Öl erstarrt nach Entfernen des beigemengten Veratrumaldehyds mittels Ä. Prismen aus A.; F. 145–146°; Lag. in konz. H_2SO_4 orange; auch die alkoh.-salzsaure Lag. dieser Verb. färbt sich im Sonnenlicht rasch violett; bei der Oxydation mit CrO_3 treten 2,6-Dimethoxybenzochinon, Veratrumaldehyd u. Veratrum-säure auf. — Der Veratraldiphloroglucintrimethyläther läßt sich auch aus Veratrum-aldehyd + 2 Mol. Phloroglucintrimethyläther in sd. A. + etwas HCl darstellen, wenn man hierbei durch Umhüllen des Kolbens mit einem schwarzen Tuch den Zutritt von Licht verhindert.

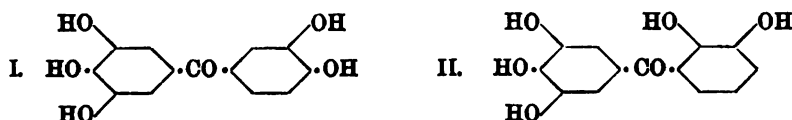
Zu den gesuchten Äthern des Leukobenzophloroglucintrimethyläthers gelangten Vff. schließlich auf dem Wege, daß sie die Leukoverb. durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat acetylierten u. die Prodd. dann aus Äthyl- oder Methyl-alkohol umlöst; hierbei wurde die Acetylgruppe durch die Alkyle verdrängt. — *Leukobenzophloroglucintetramethyläther* (= 2,4,6-Trimethoxybenzhydrolmethyläther), $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Prismen aus verd. A.; F. 79–80°. — Der Äthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$, krystallisiert in Nadeln vom F. 72–73°. — *Leukomacurinhexamethyläther* (2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzhydrolmethyläther), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Kurze Prismen aus verd. A.; F. 94–96°. — Bei ihrer Oxydation mit CrO_3 in Eg. lieferten diese Äther die gleichen Prodd. wie die zugrunde liegende Leukoverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4014–21. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

St. von Kostanecki und J. Tambor, *Synthese des Macurinpentamethyläthers*. Während es nach v. KOSTANECKI und KOMAROWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2000) nicht gelingt, das Macurin aus Protocatechusäure und Phloroglucin künstlich darzustellen, bot die Gewinnung seines Pentamethyläthers (vgl. das voranstehende Ref.) aus Veratroylchlorid und Phloroglucintrimethyläther keine Schwierigkeiten. — Den als Ausgangsmaterial dienenden Veratrumaldehyd, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, bereiteten Vff. durch Behandeln von Vanillin, $(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, mit Dimethyl-sulfat in A. unter Zusatz von h. 50%ig. KOH; zu Drusen vereinigte Nadelchen aus Ä. oder Toluol; F. 58°. — Für die Oxydation des Aldehyds zur Veratrum-säure, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$, wandten Vff. das bisher wenig bekannt gewordene Verf. von HOOGEWERFF mit gutem Erfolge an: Sie fügten zu einer Lag. von 10 g Brom und 14 g Ätzkali in 200 ccm W. 10 g Veratrumaldehyd hinzu, erwärmten 1 Stunde unter Durchleiten eines starken Luftstromes, der die bessere Mischung der Reagenzien erleichtern sollte, filtrierten von Spuren Aldehyd ab, setzten etwas NaHSO_4 hinzu und fällten mit HCl . — Behufs Umwandlung in Veratroylchlorid, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, wurde die S. mit PCl_5 und CS_2 bis zum Aufhören der HCl -Entw. erwärmt; die bei 270–277° übergehenden Anteile des Prod. sind fast reines Säurechlorid. — Wurde dieses mit Phloroglucintrimethyläther und etwas CS_2 unter langsamem Zu-gaben von AlCl_3 $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und die dicke, gelblichrote M. nach 24-stdg. Stehen in angesäuertes Eiswasser eingetragen, dann der Rest des Phenoläthers mittels Wasserdampf entfernt, der Rückstand durch Auskochen mit NaOH von Veratrum-säure befreit und aus A. umkrystallisiert, so erhielt man eine dem an-gewandten Säurechlorid gleiche Menge von bei 157° schm. Macurinpentamethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$.

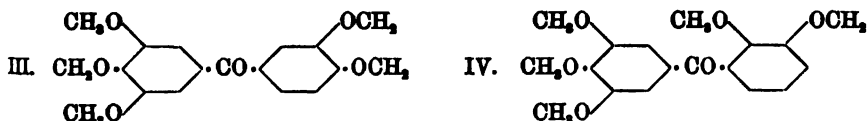
Im Anschluß hieran wurden auch das Anisoylchlorid und Trimethylgallussäure-chlorid in ganz gleicher Weise mit Phloroglucintrimethyläther kondensiert. — *Anisoylphloroglucintetramethyläther* (2,4,6,4'-Tetramethoxybenzophenon), $(\text{CH}_3\text{O})^4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$. Kurze Prismen aus A.; F. 146°; Lag. in konz. H_2SO_4 gelb. — Wird durch Kochen seiner alkoh. Lag. mit Zinkstaub + Alkali zum 2,4,6,4'-Tetra-methoxybenzhydrol, $(\text{CH}_3\text{O})^4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$, reduziert; Nadelchen aus verd. A.; F. 103°; Lag. in konz. H_2SO_4 orangerot; die mit etwas HCl angesäuerte alkoh. Lag. färbt sich im Sonnenlicht violettrot. — *Trimethylgallolylphloroglucintrimethyl-*

äther⁷ (2,4,6,3',4',5'-Hexamethoxybensophenon), $(\text{CH}_3\text{O})_6\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_6$. Blättchen aus verd. A.; F. 122°; Lag. in konz. H_2SO_4 intensiv gelb. — Lieferte bei der Reduktion 2,4,6,3',4',5'-Hexamethoxybenshydrol, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$; Nadelchen aus verd. A.; F. 124—125°; Lag. in konz. H_2SO_4 orangefarbt; die alkoh.-salzsaure Lag. wird am Licht violettrot.

Das von ETTI aus dem Malabarkino isolierte *Kinoi*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$, wird von HCl bei 130—130° in Brenscatechin, Gallussäure und Methylchlorid gespalten; falls es wirklich ein Ketonfarbstoff ist (ETTI macht bezüglich des Verhaltens gegen gebeizte Zeuge keine Angaben), so könnte es — einer bereits von THOMAS gemachten Annahme entsprechend — der *Monomethyläther* eines der beiden *Galloylbrenscatechine* I und II sein. — Die folgenden Verss. sollen die Aufklärung der Konstitution



des Farbstoffes vorbereiten. — *Trimethylgalloylveratrol* (zu Rosetten gruppierte Nadelchen aus A.; F. 118°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 orange und geht dann mit gelber Farbe in Lag.) kann die Formel III. oder IV. haben; letztere ist allerdings



sehr wenig wahrscheinlich, da die nachstehenden Beobachtungen zeigen, daß bei der Einw. von Säurechloriden auf Veratrol unsymmetrische Veratrolketone erhalten werden. — *Anisoylveratrol* (3,4,4'-Trimethoxybensophenon), $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, ließ sich aus Anisoylchlorid + Veratrol, sowie aus Veratroylchlorid + Anisol bei Ggw. von AlCl_3 darstellen; Nadelchen aus A.; F. 98—99°; färbt sich beim Eintragen in konz. H_2SO_4 orange und gibt dann eine gelbe Lag. — *Veratroylveratrol* (3,4,3',4'-Tetramethoxybensophenon), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$, aus Veratroylchlorid und Veratrol; Prismen aus A.; F. 145°; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie die schon beschriebenen Ketone. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4022—27. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

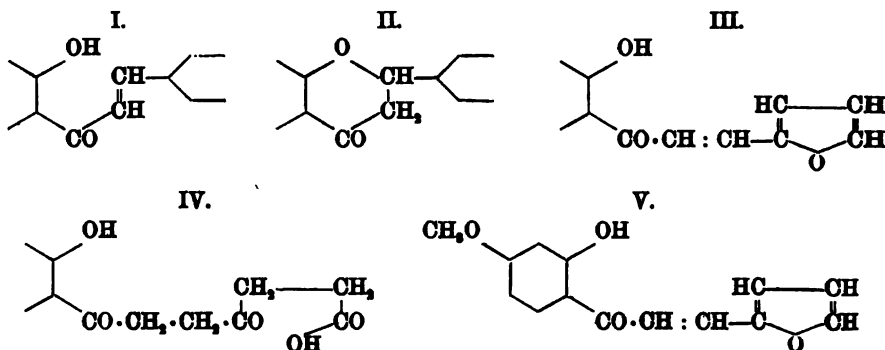
B. König und St. v. Kostanecki, *Zur Kenntnis der Leukoverbindungen von Oxyketonen*. Die Unters. dieser Verbb. wurde einerseits im Hinblick auf die Analogie zwischen dem Leukomaclurin und dem Catechin (vgl. die 3 vorangehenden Ref.), andererseits auch aus dem Grunde in Angriff genommen, weil verschiedene der sogenannten Gerbstoffe teils zu den Benshydrolen gehören, teils ihnen nahe verwandt sind. — Bei der Einw. von Methyljodid auf *Bensoresorcin* (2,4-Dioxybensophenon), $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, entsteht nach v. KOSTANECKI und TAMBORE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2305) ein Gemisch von Benzomethylresorcin, $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$, mit dessen Monomethyläther; Dimethylsulfat liefert dagegen bei Anwendung in äquimolarer Menge den *Bensoresorcinmonomethyläther* (2-Oxy-4-methoxybensophenon), $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, blaßgelbe Nadeln aus verd. A., F. 66°, und bei Anwendung im Überschuß den *Bensoresorcindimethyläther* (2,4-Dimethoxybensophenon), $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$, gestreifte Prismen aus verdünntem A., F. 87—88°. Letzteres Prod. wurde auch aus *Resorcindimethyläther* und Benzoylchlorid unter Zusatz von AlCl_3 gewonnen. — Die beim Kochen der alkoh. Lag. mit Zinkstaub + KOH resultierende *Leukoverb.* blieb ölig; gut kristallisierte Benshydrole ließen sich dagegen aus dem Benzoveratrol und den 3 isomeren Veratroyldimeth-

oxybenzolen erhalten. — Das *Benzoveratrol* hat BRÜGGEMANN (J. f. pr. Chem. [2] 53. 256; C. 96. I. 849) aus Veratrol, Benzoylchlorid und AlCl_3 dargestellt und als bei 99° schm. Nadelchen beschrieben; Vff. gewannen dieselbe Verb. aus verd. A. in Tafeln vom F. $103\text{--}104^\circ$, die sich in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe l. — *Leukobenzoveratrol* (*3,4-Dimethoxybenzhydrol*), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$. Prismen aus verd. A.; F. 99° ; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangefarbig; bei der Oxydation mit k. CrO_2 bildete sich Benzoveratrol zurück, neben nur kleinen Mengen Benzoesäure. — Das *Leukoveratroyleeratrol* (*3,4,3',4'-Tetramethoxybenzhydrol*), $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, entstand beim Behandeln einer alkoh. Lsg. des im voransteh. Ref. beschriebenen *Veratroyleeratrols* mit Zinkstaub und Alkali; Nadelchen aus verd. A.; F. 95° ; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot; die Krystalle enthalten 1 Mol. H_2O , das sie bei $50\text{--}60^\circ$ langsam abgeben unter B. einer sahen M., die beim Erkalten glasartig erstarrt; bei der CrO_2 -Oxydation wird die Leukoverb. zum Teil zu Veratroyleeratrol reoxydiert, zum Teil aber gespalten, denn die Mutterlauge enthalten *Veratrumaldehyd* und *Veratrumessigsäure*.

Zur Darst. des *Veratrolylhydrochinondimethyläthers* (*2,5,3',4'-Tetramethoxybenzophenon*), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, wurde eine Lsg. von Veratroylechlorid und *Hydrochinondimethyläther* in CS_2 allmählich mit AlCl_3 versetzt, das Prod. nach 48stündigem Stehen mit Eis zerlegt, der noch unveränderte Äther mit Wasserdampf übergetrieben, beigemengte Veratrumessigsäure mit sd. verd. NaOH entfernt und der Rückstand mehrfach aus verd. A. umkrystallisiert. Prismen; F. $101\text{--}102^\circ$; Lsg. in konz. H_2SO_4 orange. — Die zugehörige *Leukoverb.*, das *2,5,3',4'-Tetramethoxybenzhydrol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, scheidet sich aus verd. A. in prismatischen Nadeln vom F. $132\text{--}133^\circ$ ab, die sich in konz. H_2SO_4 mit grünlichblauer Farbe l. und bei der Oxydation wie das Leukoveratroyleeratrol verhalten. — *Veratroylresorcindimethyläther* (*2,4,3',4'-Tetramethoxybenzophenon*), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Zu Rosetten vereinigte Nadelchen aus verd. A.; F. 107° ; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — *Leukoverb.* (*2,4,3',4'-Tetramethoxybenzhydrol*), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Glitzernde Kryställchen aus verd. A.; F. 108° ; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangefarbig. — Die von DOBNER (LIEBIGS Ann. 210. 252) mittels Na-Amalgam bewirkte *Reduktion des p-Oxybenzophenons zum p-Oxybenzhydrol* ließ sich auch durch Kochen der alkoh. Lsg. mit Zinkstaub + Alkali durchführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4027—31. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.)

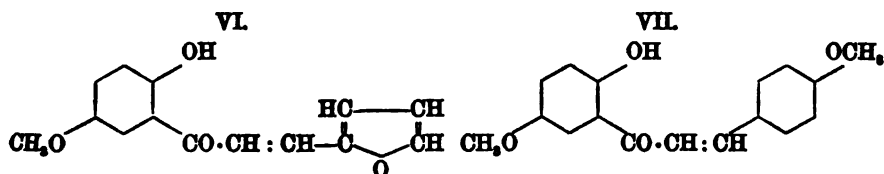
STELZNER.

St. Courant und St. v. Kostanecki, *Über einige o-Oxyfuralacetophenone*. Während o-Oxychalkone (I.) beim Kochen mit Mineralsäuren sich ganz allgemein zu Flavanonen (II.) isomerisieren, nehmen die o-Oxyfuralacetophenone (III.) unter den gleichen Bedingungen 2 Mol. H_2O auf und gehen in o-Oxyphenacyllävulinsäuren (IV.) über, verhalten sich also analog wie das Furalacetophenon, das sich



beim Kochen mit HCl in Phenacyllävulinsäure umwandelt (KEHRER, IGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1176; C. 99. II. 23).

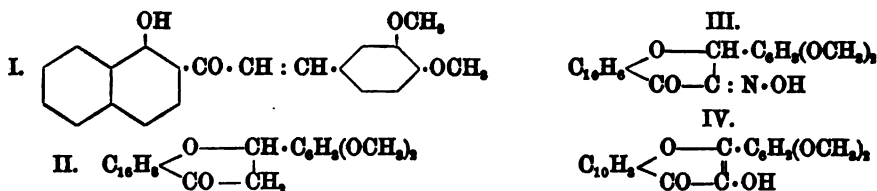
Wird eine Lsg. von *Furool* und *Päonol* in h. A. mit 50%ig. NaOH versetzt, so färbt sie sich rot und erstarrt nach einigen Minuten zu einer gelben M.; das so erhaltene Na-Salz liefert dann beim Zerlegen mit verd. HCl und Umlösen aus A. das *Furalpäonol* (V.). Ockergelbe Nadeln vom F. 112°, die sich beim Betupfen mit konz. H₂SO₄ rot färben; die anfangs gelbe Lsg. in der gleichen S. erscheint nach einigem Stehen im durchfallenden Licht rot, im reflektierten Licht aber grün; beim Erwärmen mit verd. NaOH bildet sich eine orangefarbene Lsg., aus der beim Erkalten das gelbe, zwl. Na-Salz ausfällt. — Bei 2-stünd. Kochen mit A. + starker HCl geht Verb. V. in δ -2-Oxy-4-methoxyphenacyllävulinsäure, (HO)(CH₃O)C₆H₃·CO·CH₂·CH₂·CO·CH₂·CH₂·COOH, über; gleichzeitig entstandene harzige Prodd. bleiben beim Anskochen mit viel W. zurück. Spieße aus verd. A.; F. 166°. — *Furalchinacetophenon-5-methyläther* (VI), aus *Furool* und *Chinacetophenonmethyläther* in A. + NaOH; orangerote Nadeln; F. 75°; Lsg. in k. NaOH gelb, in konz. H₂SO₄ gelbrot. — Liefert bei der Wasseraufnahme die δ -2-Oxy-5-methoxyphenacyllävulinsäure, C₁₄H₁₀O₆; Nadeln aus verd. A.; F. 125°. — Die Beobachtung, daß das Päonol-derivat gelb, das isomere Chinacetophenonmethylätherderivat aber orangerot gefärbt ist, findet sich auch bei den Anisalkondensationsprodd. der beiden Ketone wieder. Das Anisalpäonol (2'-Oxy-4,4'-dimethoxychalkon, v. KOSTANECKI, OSIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 322; C. 99. I. 745) ist gelb, das von den Vff. durch Kochen des 2,4'-Dimethoxyflavanons (v. KOSTANECKI, STOPPANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 782; C. 1904. I. 1159) mit Natriumalkoholat dargestellte 2'-Oxy-5',4'-dimethoxychalkon (VII) krystallisiert dagegen aus A. in orangeroten Blättchen; F. 130°; Lsg.



in konz. H₂SO₄ rot; die gleichfalls rote Lsg. in alkoh. NaOH scheidet auf Wasserzusatz das orangerote Na-Salz ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4031—34. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.)
STELZNER.

P. Bigler u. St. v. Kostanecki, *Über das 3',4'-Dioxy- α -naphthoflavanol*. Um sich über den Wert der Oxy-naphthoflavanole als Beizenfarbstoffe ein Urteil bilden zu können, synthetisierten Vff. das zwei o-ständige Hydroxylgruppen enthaltende 3',4'-Dioxy- α -naphthoflavanol. — Durch Paarung des *Veratrumaldehyds* mit 2-Aceto-1-naphthol in sd. A. + 50%ig. NaOH erhielten sie das 2-Veratralaceto-1-naphthol (I.); rote Prismen mit violetter Flächenschimmer aus A.; F. 134,5°; Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot. — *Acetat*, CH₃CO·O·C₁₄H₉·CO·CH : CH·C₆H₃(OCH₃)₂. Gelbe Blättchen aus A.; F. 139,5°. — Durch 24-stünd. Kochen mit A. + konz. HCl isomerisiert sich das Chalkon zum 3',4'-Dimethoxy- α -naphthoflavanon (II), das nach mehrmaligem Umlösen aus A. bei 135° schm. Nadeln bildet, die sich in konz. H₂SO₄ mit Orangefarbe l. — Beim Zufügen von Amylnitrit und HCl zur w. alkoh. Lsg. entsteht das α -Isonitrosoderivat (III), das sich durch Lösen in verd. NaOH von unangegriffen gebliebenem Flavanon trennen läßt; gelbliche Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Bal. und dann aus verd. A. bei 156° unter Zers. schm.; Lsg. in verd. NaOH nur schwach gelb; färbt Co-Beize orange, U-, Cd- und Pb-Beize gelb an. — Beim Kochen seiner essigsauren Lsg. mit 10%ig. H₂SO₄ geht das Isonitrosoderivat

in 3',4'-Dimethoxy- α -naphthoflavonol (IV.) über; gelbe Nadelchen aus viel A.; F. 224°;

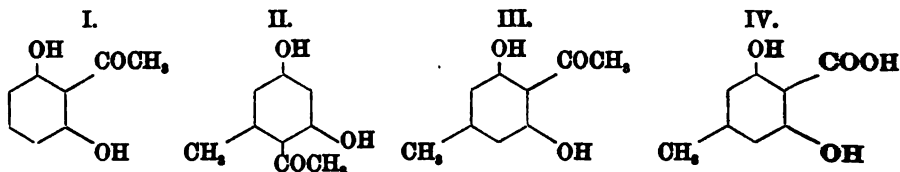


Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb mit grüner Fluorescenz; das mit w. verd. NaOH entstehende gelbe Na-Salz zeigt wegen seiner geringen Löslichkeit nur geringe Färbekraft; so erzeugt es auf Tonerdebeize lediglich hellgelbe Nuancen. — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$. Nadeln; F. 191—192°; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — Durch Kochen mit starker HJ , Eintragen des Prod. in Disulfittlg. u. Umkrystallisieren aus A. läßt sich der Dimethyläther zum 3,4-Dioxy- α -naphthoflavonol, $(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{OH}$, verseifen; gelbe, glänzende Nadeln aus A., die beim Liegen an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers matt werden; F. 286°; färbt gebeizte Streifen kräftig (Tonerde z. B. bräunlichgelb), doch nicht gerade schön an; in verd. NaOH mit Orangefarbe II.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert grün. — Acetat, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2$. Nadeln aus A.; F. 215°.

Die für die Theorie der Beisenfarbstoffe wichtigen Erfahrungen, die beim Studium der Oxyflavone gesammelt worden sind, lassen sich in Ergänzung der bereits publizierten Mitteilungen (vgl. BONIFAZI, v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 86; C. 1906. I. 677; v. KOSTANECKI, LAMPE, TRIULZI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 92; C. 1906. I. 678) wie folgt zusammenfassen: Bei den phenolartigen Farbstoffen wirken zwei Hydroxyle in *o*-Stellung stark, in *peri*-Stellung etwas schwächer tinktogen; :O u. OH sind in *o*-Stellung schwach, in *peri*-Stellung sehr schwach tinktogen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4034—37. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.)

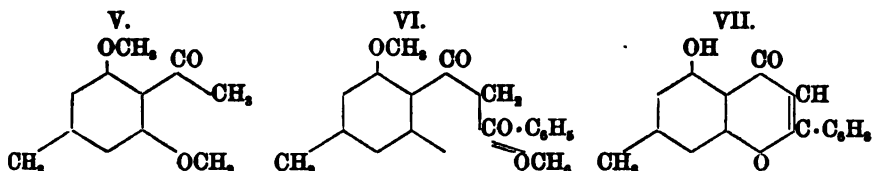
STELZNER.

S. Ludwinowsky und J. Tambor, *Synthese des 1-Oxy-3-methylflavons*. Von den Monoxyflavonen ist bisher das 1-Derivat noch nicht künstlich dargestellt worden, weil das zu seinem Aufbau erforderliche Isoresacetophenon (I.) zu schwer zugänglich ist; durch die folgenden Verss. ist jedoch nunmehr das 3-Methyl-1-oxyflavon mit Hilfe von leichter erreichbarem Ausgangsmaterial bekannt geworden. — Für RASINSKIS Orcacetophenon, das aus Orcin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$,²³ Eg. und ZnCl_2 erhalten wird, kommen a priori die Formeln II. und III. in Betracht, von welchen letztere jedoch aus folgenden Gründen zu bevorzugen ist: Während Resorcin beim Kochen mit NaHCO_3 -Lsg. β -Resorecylsäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$,¹ liefert, tritt bei Übertragung der gleichen Rk. auf das Orcin die CO_2 -Gruppe in *p*-Stellung zum Methyl unter B. der Paraorcelsäure (IV.); die gleiche Position sucht nun bei



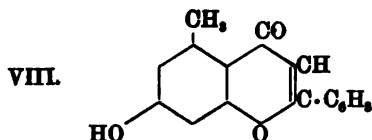
ihrer Einführung in das Orcin auch die Acetylgruppe auf, denn bei der Paarung des analog aus Orcindimethyläther erhaltenen Ketons V. mit Benzoesäureester entsteht das 1,3-Diketon VI., welches dann durch Ringschluß u. Verseifen das 1-Oxy-

3-methylflavon (VII.) ergibt. — Hätte das Orcacetophenon dagegen Formel II., so müßte die Kondensation mit Benzoesäureester etc. zum 3-Oxy-1-methylflavon (VIII.) führen. — Die Entscheidung, welches Flavonderivat sich tatsächlich gebildet hatte, ließ sich nun leicht auf Grund der Erfahrung treffen, daß 3-Oxyflavone in Alkalien II., 1-Oxyflavone dagegen swl. sind. Da das Na-Salz des neuen Flavons in Alkalien kaum l. ist, muß letzteres Formel VII. besitzen.



Das Orcacetophenon (III.) ist nach dem Verf. von RASINSKI nur mit sehr geringer Ausbeute erhältlich; Nadeln aus verd. A.; F. 146°. — Sein Dimethyläther kann dagegen leicht in der Weise hergestellt werden, daß man Orcin mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert u. den so gewonnenen Orcindimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$, ein Öl vom Kp_{760} 222°, mit Acetylchlorid + AlCl_3 in CS_2 behandelt; der hierbei erhaltene Orcacetophenondimethyläther (V.), Prismen aus verd. A., die bei 89° schm., erwies sich als identisch mit dem Prod., welches sich bei der Methylierung des Orcacetophenons mit Dimethylsulfat nach der von v. KOSTANECKI u. LAMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1669; C. 1902. I. 1353) für die Alkylierung des Brasilins gegebenen Vorschrift bildete. — Zur Umwandlung in das 4-Methyl-2,6-dimethoxybenzoylacetone (VI.) wurde ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. Orcacetophenondimethyläther mit 3 Mol.-Gew. Benzoesäureester u. 2 Atomgew. Na etwa $\frac{1}{2}$ Stde.

auf 115–120° erhitzt, die entstandene feste M. des Na-Salzes mit eiskalter, sehr verd. Essigsäure zerlegt, angeläutert u. dem Ä.-Extrakt das Diketon mittels 3%ig. NaOH entzogen. Tafelförmige Prismen aus A.; F. 98–99°; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. blutrot. — Durch 4-stünd. Kochen mit HJ



der D. 1,2 ging das Diketon in 3-Methyl-1-oxyflavon (VII.) über; gelbe Nadeln aus A.; F. 143°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; färbt gebeizte Zeugstreifen nicht an; das ebenfalls gelbe Na-Salz ist swl. — Acetylderivat, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6(\text{OCH}_3)(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)$. Nadeln aus sehr verd. A.; F. 132°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4037–41. 8/12. [2/11.] 1906. Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Richard Willstätter, Untersuchungen über Chlorophyll. I. Über eine Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten (von Richard Willstätter und Walter Mieg). Die Vff. gründen ihre Methode auf die basische Natur vieler Chlorophyllderivate und wenden sie auf 2 Reihen von Verbb. an. Die einen, bestehend in Prodd. der Einw. von Alkali auf einen chlorophyllanartigen Extrakt u. ihren durch Säure gebildeten Abkömmlingen, zeigen in indifferenten Solvensien olivgrüne bis grüne, in saurer Lsg. blaugrüne bis blaue Farbe. Die Glieder der zweiten Gruppe, welche die Vff. hauptsächlich aus Alkachlorophyllen und alkoh. HCl erhalten haben, sind in saurer Lsg. ähnlich blau bis grün, in neutralen Lsgg. aber rot gefärbt. Die Substanzen der zwei Reihen nennen die Vff. *Phytochlorine* und *Phytorhodine* und bezeichnen die einzelnen zur Namengebung noch nicht hinlänglich charakterisierten Körper mit a, b etc. — Phytochlorine und Phytorhodine sind in W. unl., in organ. Solvensien mehr oder wenig l., lösen sich als schwache Säuren in Alkalien, Ammoniak und Dicarbonat, werden von diesen aus äth.

Leg. quantitativ aufgenommen, sie enthalten eine esterifizierbare, saure Gruppe, ihre Ester sind alkalisch. Alle sind schwache Basen, deren Salze durch W. vollständig zerlegt werden; ihre basischen Eigenschaften sind ungleich differenzierter als ihre sauren und zeigen Unterschiede und Abstufungen, wie sie bei schwachen organischen Basen noch nicht beschrieben worden sind. Um aus äth. Leg. in überschüss. HCl überzugehen, erfordern diese Verbb. Säure von bestimmter Konzentration. Für jede einzelne Substanz sind Grenzen charakteristisch, so zwar, daß HCl bis zu einer gewissen Stärke der äth. Leg. nichts oder nur Spuren, eine etwas konzentriertere einen großen Teil, endlich eine noch stärkere so gut wie alles bei einmaligem Durchschütteln entsieht; dabei üben Konzentration der äth. Leg. und Menge der HCl auf das Resultat einen gewissen Einfluß aus. Über die Grenzen bei Phytochlorinen — die Vff. schüttelten 1–2 ccm äth. Leg., die 0,2–0,3 g Substanz in 100 ccm enthält, mit demselben Volumen HCl — orientiert nachstehende Tabelle:

	Spuren gehen in Salzsäure von	Geht sehr reichlich in Salzsäure von	Geht fast vollständig in Salzsäure von
Phytochlorin a	3,5 %	6,5%	7,5%
„ b	1,5 „	3,5 „	5 „
„ c	0,5 „	1,5 „	2 „
„ d	0,15 „	0,5 „	1 „

Die quantitativen Verhältnisse der Verteilung zwischen Ä. und HCl bei verdünnteren Legg. von Phytochlorin a und b sind im Original angegeben.

Zur Trennung der einzelnen Phytochlorine voneinander wenden die Vff. nun auf Grund dieser Beobachtungen eine fraktionierte Extraktion mit HCl an; bei Phytochlorin a u. b, z. B. schüttelten die Vff. die äth. Leg. des Gemenges, die auch noch schwächer basische Substanzen enthält, wiederholt mit 4%ig. u. mit 7%iger HCl durch, wuschen die beiden sauren Legg. zur Entfernung der schwächeren Basen mit Ä. u. erhielten so a u. b in ziemlich reinem Zustand. Besser, aber von weniger befriedigender Ausbente ist die Methode, die Verbb. in der Reihenfolge ihrer Basizität mit so schwachen SS. zu extrahieren, daß von den nächst schwächeren Basen nur minimale Spuren gelöst werden können; man wendet dabei die stärksten Säuren an, die dieser Bedingung noch genügen. So isoliert man im gegebenen Falle Phytochlorin b mittels 3%ig. HCl; da diese b nicht quantitativ aus dem Ä. herausholt, trennt man durch wiederholtes Ausschütteln mit 4,5%ig. Säure eine Mittelfraktion ab, ehe man a extrahiert. Dazu dient nunmehr 6%ige HCl; auch diesmal wäscht man die (3-, bzw. 6%ig.) salzsauren Legg. mit Ä. und erhält schon bei einmaliger Fraktionierung die Substanzen in reinem Zustand.

Zur vollkommenen Reinigung der schon ziemlich reinen Chlorophyllderivate löst man z. B. Phytochlorin a in Ä., wäscht die Leg. wiederholt mit 4,5%ig. HCl durch und extrahiert dann die Base mit 6,5%ig. HCl. Auf diese Weise haben die Vff. die schon gereinigten Substanzen wieder in Fraktionen zerlegt und deren Identität bewiesen. — Anwendbar ist die Methode gerade bei gefärbten Stoffen, wobei für jeden Fall die zur Isolierung geeignete Säure leicht auszuprobieren u. der extrahierte Anteil nach der Farbintensität der Auszüge zu schätzen ist. Ein Vergleich verschiedener Auszüge einer Substanz hinsichtlich der Farbnuance gestattet, zu beurteilen, ob die Substanz einheitlich ist. — Eine ähnliche Trennung mit Alkalien ist nicht möglich, da die Alkalisalze im allgemeinen nicht hydrolytisch gespalten werden. Nur bei der Reinigung von Phytorhodin f, dem nach einer rohen Fraktionierung mit HCl noch recht ähnliche basische Verbb. beigemengt waren, wendeten die Vff. eine ergänzende Fraktionierung in alkal. Leg. an. Aber schon

aus saurer Lsg. erhielten sie meist einheitliche Verbb., die aus äth. Lsg. gut kristallisierten. Die farblosen, durch bloßes Umkristallisieren schwer abtrennbaren Verunreinigungen der Chlorophyllderivate, Fette, Wachse, sind durch das Aufnehmen mit verd. Säure beseitigt.

Wertvoll ist die Fraktionierung auch für die qualitative Best. der Abkömmlinge des Chlorophylls; man beobachtet bei einigermaßen basischen Reaktionsprodd., ob sie Gemische oder einheitlich sind; die geringsten Veränderungen beim Trocknen in der Wärme oder beim Aufbewahren werden dadurch auffällig.

Phytochlorine und Phytorhodine. Phytochlorin a u. b wurden bei der erwähnten Behandlung eines in der Hitze dargestellten, modifizierten Chlorophyllextraktes mit Alkali erhalten, begleitet von einem Gemisch schwächerer Basen, aus dem sich Phytorhodin f isolieren ließ. Phytochlorin a geht bei energischer Einw. von alkoh. KOH vollständig in b über; beide Substanzen verwandeln sich beim Stehen in konz. HCl-Lsg. in eine Mischung, deren Hauptbestandteile die stärker basischen Phytochlorine c und d sind. — Die analytisch wichtigsten Eigenschaften der Phytochlorine zeigt folgende Tabelle:

	Phytochlorin a	Phytochlorin b	Phytochlorin c	Phytochlorin d
%-Gehalt d. HCl, die sehr reichl. aus Ä. extrahiert	7	4	1,5	0,5
Krystallisat. aus h. Alkohol	Nädelchen, zu Rosetten vereinigt	Täfelchen, einseitig abgesehrt, einzeln ausgebildet	Spindelförmige Krystalle	Prismen, schief abgeschnitten, häufige Zwillingsbildung
Farbe der äth. Lsg.	olivgrün	olivgrün	grün, etwas olivstichig	rein grün
Farbe der sauren Lsg.	blautichig grün, nicht fluorescier.	blautichig grün, nicht fluorescier.	blau, fluoreszierend	violettblau, stark fluorescierend
Löslichkeit in Methylalkohol	kalt schwer, heiß leicht löslich	kalt ziemlich schwer, h. recht leicht löslich	schon kalt sehr leicht löslich	schon kalt sehr leicht löslich
Löslichkeit in Benzol	kalt schwer, heiß leicht löslich	kaltrecht schwer, heiß ziemlich leicht löslich	kalt fast unl., heiß ziemlich schwer löslich	kalt fast unl., heiß sehr schwer löslich

Die Phytorhodine gewannen die Vff. aus alkoh. Extrakten, die in der Kälte aus getrockneten Blättern erhalten waren u. sich in den wesentlichen Eigenschaften als unveränderte Chlorophyllsgg. erwiesen. Sie fällten mit alkoh. KOH das K-Salz eines Alkachlorophylls aus u. aus dem noch sehr intensiv gefärbten Filtrat mittels alkoh. CaCl_2 -Lsg. die Ca-Verb. eines zweiten Alkachlorophylls. Sie teilen nicht die Annahme, daß HARTLEYS „blaues Chlorophyll“ unverändertes Chlorophyll sei, ebenso wenig wie GUIGNETS Annahme von der sauren Natur und der Salzbildung des Chlorophylls; sie halten diese Prodd. wie MARCHLEWSKI für eine Art Alkachlorophyll. Die Kalifällung gab bei vorsichtigem Ansäuern nach HARTLEY ein saures Derivat, das zwar dem Chlorophyll aus getrockneten Blättern sehr ähnlich war, im Gegensatz zu diesen sich in wss. Alkalien aber glatt löste. Das Kaliumsalz und die aus der Mutterlauge gebildete Kalkverb. enthalten zwei verschiedene Alkachlorophylle, die sehr ähnliche, aber doch wohlunterschiedene Reihen von Phytorhodinen liefern. Jedes der beiden Materialien lieferte als Hauptprod. ein

Phytorhodin (a, resp. b) zum Teil in freier Form, zum Teil als Äthylester. Daneben entstanden ähnliche Gemische überwiegend stärker basischer Verbb.; aus diesen isolierten die Vff. mittels der Fraktionierung ein Phytorhodin c, ferner zwei kristallisierte stärkere Basen u. zwei in Ä. wl. Phytorhodine (d u. e). Die analytisch wichtigsten Eigenschaften der Phytorhodine zeigt nachstehende Tabelle:

	Phytorhodin a	Phytorhodin b	Äthylester von Phytorhodin a	Äthylester von Phytorhodin b	Phytorhodin c	Phytorhodin f
%-Gehalt d. HCl, die sehr reichl. aus Äther extrahiert	6,5	9	9,5	11	8	11
Krystallisation aus Äther	Nädelchen, büschelf. angeordnet	Täfelchen, rhombenförmig	Prismen, schief abgeschnitten	Täfelchen, schiefwinklig	Nadeln, zu Büscheln vereinigt	Prismen, zu Rosetten vereinigt
Farbe der äth. Lsg.	carminrot	purpurrot	carminrot	purpurrot	purpurrot	tiefrot
Farbe der salzsauren Lösung	bläulichgrün, sehr schwach fluorescier.	violettstich. blau, fluorescier.	violettstich. grün, sehr schwach fluorescier.	violettstich. blau, fluorescier.	violettstich. grünlichblau, schwach fluorescier.	leuchtend grün, nicht fluorescier.
Löslichkeit in Äther	ziemlich leicht lös.	ziemlich leicht lös.	recht leicht lös.	leicht löslich	ziemlich leicht lös.	kristallis. äußerst schwerlös., geht aber aus saurer Lsg. in Ä.
Löslichkeit in k. A.	ziemlich leicht lös.	schwer löslich	leicht löslich	ziemlich leicht lös.	schwer löslich	ziemlich schwer lös.

Phytochlorine und Phytorhodine sind unbeständig gegen Oxydations- und Reduktionsmittel und verändern sich überaus leicht, wahrscheinlich durch Verlust von W., in der Wärme und zum Teil schon beim Aufbewahren im Vakuum-exsiccator, Phytochlorine auch in ätherhaltiger, salzsaurer Lsg. an der Luft selbst bei Lichtabschluß.

Bei einem Vers., die Zus. aller dieser Derivate durch Formeln mit 3 Atomen N auszudrücken, kommt man fast durchweg zur Annahme von 28 C-Atomen:

Phytochlorin a	$C_{28}H_{38}O_5N_3$	Phytorhodin a	$C_{28}H_{38}O_6N_3$
„ b	$C_{28}H_{38}O_5N_3$	Äthylester aus Phytorh. a	$C_{30}H_{42}O_5N_3$
„ c	$C_{28}H_{38}O_6N_3$	Phytorhodin b	$C_{28}H_{38}O_4N_3$
„ d	$C_{28}H_{38}O_6N_3$	Äthylester aus Phytorh. b	$C_{30}H_{42}O_4N_3$

Das Resultat der Best. des Molekulargewichtes von Phytochlorin b durch Analyse eines Cäsiumsalzes widerspricht nicht dieser Formel. — Mit Chlorophyllabkömmlingen der Literatur kann keines der neuen Derivate identifiziert werden.

Experimenteller Teil. Zur Gewinnung der Phytochlorine zogen die Vff. getrocknete und zerschnittene Brennesselblätter mit sd. A. oder Essigester in Extraktionsapp. aus Steinzeug aus und behandelten die bräunlich olivfarbigen, rot

fluorescierenden Legg. mit alkoh. Alkalien in der Hitze, oder sie behandelten den Blätterextrakt mit äth. HCl u. erwärmten die isolierten Reaktionsprodd. mit alkoh. KOH. Die Alkachlorophylle u. Phytorhodine stellten sie aus Chlorophyllagg. dar, die durch Extraktion von Brennesselblättern in der Kälte erhalten waren (vgl. das folgende Ref.). — Über die Darst. der einzelnen Phytochlorine muß auf das Original verwiesen werden.

Phytochlorin a (vgl. auch S. 269). Hart, blauschwarz, metallisch glänzend; F. 181—182° nicht ohne Veränderung, 1 g l. in ca. 100 ccm Ä.; all. in k. Chlf. und Aceton, unl. in PAe. u. hochsd. Lg.; die Leg. in Eg. ist prachtvoll blau mit roter Fluorescenz und wird mit viel W. violettstichig, die Leg. in Ameisensäure blaugrün; verliert bei dreimaligem Umkrystallisieren (sowie beim Erhitzen im Toluolbad oder bei längerem Kochen mit A.?) $\frac{1}{2}$ Mol. W. unter B. trapezförmiger Täfelchen und schwalbenschwanzförmiger Zwillinge; bei diesen steigt der F. über 200°, sie sind in Ä. unl., werden aber beim Schütteln mit Ä. und W. wieder ätherlöslich; die Leg. in NaOH, NH_4 , Soda und Dicarbonatagg. ist olivbraun und ohne Fluorescenz, durch Alkalien von genügender Konzentration werden die Alkalisalze vollständig ausgefällt; ist nach dem Schmelzen u. Erstarren schwächer basisch und weniger l. in Ä. Beim Erhitzen bis zu völliger Zers. treten rötliche, einen mit HCl getränkten Fichtenspan rötende, tabakartig riechende Dämpfe auf; gibt mit methylalkoh. HCl wahrscheinlich einen Ester; wird von KMnO_4 in saurer oder alkal. Leg., sowie von vielen Reduktionsmitteln entfärbt, von konz. HNO_3 zu einer gelben, sauren Verb. oxydiert.

Phytochlorin b (vgl. auch S. 269); bläulichschwarze, metallisch glänzende Täfelchen und Säulchen (aus h. Ä.), beginnt bei 168° zu sintern, F. 183—190° unter allmählicher Zers.; verliert beim Trocknen im Toluolbad über 3% an Gewicht und wird mehr braun u. schwächer basisch, bläht sich bei stärkerem Erhitzen auf und zers. sich ähnlich dem Phytochlorin a; die Farbe der Leg. in 4%ig. HCl ändert sich beim Erwärmen nicht (Unterschied von Phytochlorin a), wird aber beim Verdünnen mit W. blautichiger; ll. in h. gesättigter Oxalsäureleg.; die umkrystallisierte Verb. ist swl., wird aber beim Schütteln mit Ä. und W., besonders auf Zusatz von verd. HCl wieder l. — Cu-Salz; dunkel, unl. in den üblichen Solvenzien. — *Methylester*, $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_{15}\text{N}_2]_n$ (?); stahlblau glänzende Aggregate von rechtwinkligen Täfelchen u. Säulchen, oft mit schwalbenschwanzförmigen Zwillingen, (aus Methylalkohol), F. 140°, all. in Ä., wl. in k. Methylalkohol und A., all. in sd. Bal.; diese Legg., sowie die Legg. in Eg. und Mineralsäure, zeigen Farbe u. Fluorescenz wie Phytochlorin b; gibt bei kurzem Kochen mit starkem methylalkoh. Kali Phytochlorin b; wird der äth. Leg. größtenteils durch 9%ig. HCl entzogen.

Phytochlorin c (vgl. auch S. 269); bildet bei raschem Krystallisieren S-ähnliche Formen, zers. sich beim Erhitzen im Toluolbad, sintert von etwa 180° an; all. in k. Chlf., unl. in Lg., l. in Alkalien auch bei großer Verdünnung mit grüner Farbe und roter Fluorescenz, l. in Eg. mit blauer Farbe und starker Fluorescenz, unl. in verd. Essigsäure, l. in k. gesättigter Oxalsäureleg.; beim Verdünnen der alkoh. Leg. mit W. schlägt die grüne Farbe über Violett in Rotbraun um, und die Leg. wird grünblau fluorescierend. — *Phytochlorin d* (vgl. auch S. 269); auch keilförmig zugespitzte, breite, in der Durchsicht hellgrüne Spieße (aus Ä.); all. in k. Aceton, swl. in sd. Chlf.; swl. in h. Bal., unl. in Lg.; l. in verd. Essigsäure u. Oxalsäureleg.; l. in W. (Unterschied von den übrigen Phytochlorinen) mit violetter Farbe u. sehr stark roter Fluorescenz; scheint in 2 Formen aufzutreten, von denen die wasserlösliche nur bei Ausschluß von Säure existiert; l. in Alkalien mit grüner, in starker Schicht rotbrauner Farbe und roter Fluorescenz; beim Verdünnen mit W. schlägt die Farbe in Violett um, u. es findet hydrolytische Dissoziation statt; l. in Eg. mit violettbrauner Farbe und starker Fluorescenz; konz. H_2SO_4 löst blaugrün; ist sehr

widerstandsfähig gegen Reagenzien, neigt aber zur Abspaltung von H_2O innerhalb des Moleküls; verwandelt sich beim Erhitzen im Toluolbad und beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator in ein Gemisch schwächer basischer Phytychlorine; wird hierbei in Ä. unl. und geht zur Hauptmenge in 2,5%ig. HCl; gibt bei starkem Erhitzen tabakartig riechende Dämpfe, welche die Fichtenspankr. der Pyrrole zeigen.

Phytorhodin a (vgl. auch S. 270); sl. in Methylalkohol und k. Bzl., sl. in Chlf. und Aceton, unl. in Lg.; die Legg. in den indifferenten Solvenzien zeigen carminrote Farbe und schwache Fluorescenz, l. in verd. Alkalien mit braunroter Farbe; wird der äth. Lsg. durch 3,5%ig. HCl spurenweise, durch 6,5%ig. zum größten Teil, durch 7,5%ig. völlig entzogen, verändert sich in der Wärme allmählich, F. unscharf zwischen 130 u. 140°. — *Äthylester*; zers. sich beim Abdampfen der äth. Lsg. teilweise; verflüssigt sich unter 100° und zers. sich bei höherer Temperatur, die Dämpfe röten einen mit HCl getränkten Fichtenspan schwach; ll. in Ä. und Bzl., k. Alkoholen, sl. in Chlf. u. Aceton, wl. in h. Lg., unl. in Alkali, schwächer basisch als die Säure, geht aus äth. Lsg. spurenweise in 6,5%ig. HCl und größtenteils in 9,5%ig. HCl; die saure Lsg. ist violettstichig grün mit sehr schwachroter Fluorescenz, die äth. Lsg. ist carminrot und fluoresciert stärker; wird bei kürzerem Kochen mit methylalkoh. KOH oder bei eintägigem Stehen mit HCl zum Phytorhodin a verseift, bei längerer Einw. von konz. HCl weiter umgewandelt.

Phytorhodin b (vgl. auch S. 270). Rhombenförmige, in der Durchsicht braunrote Täfelchen mit häufigen Zwillingsbildungen (aus Ä., Bzl. oder Holzgeist); zers. sich beim Erhitzen langsam; sl. in Aceton, swl. in Ä., Holzgeist und Bzl., sl. in Chlf., fast unl. in Lg., verändert sich beim Abdampfen der äth. Lsg. zum Teil; wird der äth. Lsg. von 6%ig. HCl in Spuren, von 9%ig. größtenteils entzogen. Die äth. Lsg. gibt mit 0,01%ig. NaOH braune Flocken eines sauren Alkalisalzes, mit 0,1–1%ig. NaOH ein braunrot lösliches Salz, das in konzentrierter NaOH unlöslich ist und beim Schütteln der äther. Lösung mit 8%ig. NaOH fast vollständig abgeschieden wird. — *Äthylester*; F. 76–80° nicht ohne Zers.; die Dämpfe röten einen mit HCl getränkten Fichtenspan; ll. in Ä., sl. in k. Alkoholen und Bzl., sl. in Aceton, Chlf. u. Eg., wird aus der äth. Lsg. von 9%ig. HCl nur sehr wenig, von 11%ig. zum größten Teil aufgenommen; die indifferenten und sauren Legg. zeigen Farbe und Fluorescenz wie die Legg. von Phytorhodin b; unl. in wss. Alkalien; wird bei 12-stünd. Digerieren mit 13%ig. HCl verseift; gibt bei längerem Stehen mit konz. HCl einen stärker basischen Körper, beim Kochen mit alkoh. Lauge eine dem Phytorhodin a ähnliche, nur stärker basisches Produkt.

Phytorhodin c, $[C_{28}H_{40}O_{14}N_2]_2$ (?) (vgl. auch S. 270); swl. in Bzl., ll. in Chlf., sl. in Aceton; die äth. Lsg. fluoresciert wie die von Phytorhodin b; wird aus ihr zum Teil von 2%ig. HCl, größtenteils von 3%ig. HCl extrahiert; l. in 1%ig. NaOH mit rötlichbrauner Farbe; wird von 0,01%ig. NaOH in Form eines primären Alkalisalzes gefällt. — *Phytorhodin d*, $[C_{28}H_{40}O_{14}N_2]_2$ (?); begleitet Phytorhodin a; konzentrisch angeordnete Säulchen (aus sd. Chlf. + Ä.); rotes Pulver mit violettem Schimmer; swl. in k. Bzl. und Ä., wl. in k. Chlf. und Aceton; wird aus Chloroformätherlsg. überwiegend von 12%ig. HCl aufgenommen unter Ausscheidung swl. Chloride; die salzsaure Lsg. ist violett-schillernd grün mit roter Fluorescenz; läßt sich aus der sauren Lsg. nicht in ätherl. Form gewinnen. — *Phytorhodin e*, $C_{28}H_{41}O_{14}N_2$ (?); begleitet Phytorhodin b; konzentrisch angeordnete Säulchen (aus sd. Chlf. + Ä.); rotes Pulver mit violettem Schimmer, schwerer l. als Phytorhodin d; swl. in h. Ä. u. Bzl., wl. in Chlf. und Aceton; wird aus Chloroformätherlsg. überwiegend von 12%ig. HCl aufgenommen unter Ausscheidung schwer l. Chloride; die salzsaure Lsg. ist violett-schillernd blau mit roter Fluorescenz; läßt sich aus der sauren Lsg. nicht ätherl. gewinnen. — *Phytorhodin f*, $C_{28}H_{42}O_{14}N_2$ (?) (vgl. auch S. 270); schwarz, in dünner Schicht braun, hat im auffallenden Licht käfergrünen Metall-

glanz; oblonge Tüfelchen (aus h. A.), enthält aus $\text{Chlf.} + \text{Ä. } 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; l. in Chlf. , swl. in Bzl. , unl. in PAe. ; die Lsg. in Eg. ist violettstichig rot und zeigt rote Fluorescenz, die alkal. Lsg. ist gelblichgrün, in dicker Schicht rotbraun ohne Fluorescenz; wird aus der äth. Lsg. durch 11%ig. HCl aufgenommen; bleibt beim Kochen mit methylalkoh. KOH oder bei langem Digerieren mit konz. HCl unverändert; alkoh. HCl wirkt träge ein.

Komplexe Verbindungen mit Metallsalzen. Phytochlorine und Phytorhodine bilden zwei Reihen komplexer Verbb. mit Schwermetallsalzen; die Verbb. mit Metallacetaten sind in Ä. und einigen anderen organischen Lösungsmitteln gänzlich unl., werden aber durch überschüssige Säure, z. B. HCl oder Essigsäure, in neue ätherl. Doppelsalze übergeführt; die Ester geben ohne weiteres Additionsprodd. der löslichen Reihe. Kupfer- u. Zinksalze (erhalten mittels alkoh. Cu- oder Zn-Acetat) krystallisieren gut aus der äth. Lsg. , alle sind intensiv gefärbt, so daß minimale Spuren von Chlorophyllderivaten mit diesen Rkk. deutlich sichtbar gemacht werden können. Die äth. Lsgg. der Zinkverbb. fluorescieren sehr stark, die der Cu-Verbb. gar nicht. Die Zink- u. Kupferdoppelsalze von Phytochlorinen und -rhodinen saurer Natur sind anscheinend unverändert l. in sehr verd. NaOH , einzelne (Phytochlorin a) geben schwer l. Na-Salze; die Prodd. aus den Estern reagieren nicht mit Alkalizinkverbb., werden von 10–20%ig. HCl unter Zers. gelöst, indem die ursprünglichen Stoffe ganz oder größtenteils unzers. regeneriert werden, die Kupferverbb. sind sehr beständig, erfordern zur Lsg. konzentrierte HCl und werden durch diese nicht zers. Die Salze der Phytochlorine gehen aus Ä. sehr leicht, die der Phytorhodine a, b u. c und ihre Ester nur wenig in die konz. Säure. Die Farbe der komplexen Salze in äth. Lsg. zeigt nachstehende Tabelle:

	Kupferacetat	Zinkacetat
Phytochlorin a	bläulichgrün	blau
Phytochlorin b	bläulichgrün	blau
Phytochlorin c	grünblau	blau
Phytochlorin d	grünlichblau	blau
Phytorhodin a	purpurrot	violettstichig blau
Ester von Phytorhodin a	purpurrot	violettrot
Phytorhodin b	rotstichig violett	violettblau
Ester von Phytorhodin b	violett	violett
Phytorhodin c	purpurrot	violett
Phytorhodin f	blaugrün	blautichig grün

(LIEBIGS Ann. 350. 1–47. [9/5. 1906.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) BLOCH.

Richard Willstätter, II. Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls. (Vgl. auch vorsteh. Ref.) 1. Einleitung. Reines Chlorophyll ist für die chemische Unters. noch nicht zugänglich. Der Vf. wählt deshalb folgende Methode für das analytische Studium: Die Veränderung des Chlorophylls durch SS. wird sich aus der Zus. der Verbb. ergeben, die es mit Alkali liefert, und umgekehrt eignet sich der Vergleich dieser Substanzen mit den Umwandlungsprodd. aus sauren Lsgg. , um die Einw. der Alkalien auf Chlorophyll aufzuklären. — Chlorophyll gehört zu den Estern u. wird durch Alkalien leicht verseift. Chlorophyll aus Brennesseln spaltet dabei einen N-freien Alkohol von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ (?) ab; das Hauptprod. aber bilden tiefgrüne Alkalisalze; in ihnen liegen komplexe Magnesiumsalze vor, die das Metall in einer gegen Alkali auch bei hoher Temperatur widerstandsfähigen Bindung enthalten. — Bei der Einw. von SS. auf Chlorophyll wird der Magnesiumkomplex zerstört, die Estergruppe bleibt zunächst gesont. — Die unter verschie-

denen Bedingungen gebildeten Chlorophyllderivate waren sämtlich frei von Phosphor; daher ist es nötig, die Hypothese, nach der Chlorophyll ein Lecithin sein soll, durch die Unters. von unverändertem Chlorophyll zu prüfen.

2. Rohchlorophyll. Die Methode der Entmischung nach KRAUS und SORBY führt leicht zu reinen Legg. der gelben Chlorophyllbegleiter; die auf diese Weise gewonnenen Chlorophyllpräparate aber dürften nicht als Reinchlorophyll, sondern als Rohchlorophyll zu bezeichnen sein; eine Verbesserung bedeutet die Anwendung von Methyl- statt Äthylalkohol; aus der Mischung von Alkohol und Gasolin scheidet sich schon auf Zusatz von wenig W. der Alkohol zum größten Teil ab; beim Methylalkohol ist die Abscheidung durch Wassereinsatz eine allmähliche, so daß man den Farbstoff beliebig auf die beiden Schichten verteilen und ihn leichter fraktionieren kann. — Das für die Best. des P-Gehaltes dienende Rohchlorophyll stellte Vf. so dar aus Gras, aus den Blättern der Brennessel, von Petersilie und von Spinat, die sowohl in ganz frischem, als auch in getrocknetem Zustand verarbeitet wurden. — Ein zweites Reinigungsverf. gründet Vf. darauf, daß Chlorophyll in W. kolloidal l. ist, und zwar mit anderen Farbenercheinungen als sie Legg. in organischen Solvenzien zeigen. Legg. von Chlorophyll oder einigen Chlorophyllderivaten in Alkoholen oder Aceton liefern (entgegen den Angaben der Literatur) beim Versetzen mit viel W. keine Ausscheidung, sondern mattgrüne, fluorescierende, kolloidale Legg. Diese geben an Ä. kein oder fast kein Chlorophyll ab, hingegen einen Teil der Verunreinigungen. Beim Aussalzen und Ausäthern erhält man dann das Chlorophyll reiner, als es im Pflanzenextrakt vorliegt, aber weniger rein als nach dem Entmischungsverf.

3. Die Chlorolecithinhypothese. HOPPE-SEYLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 5. 77) vermutete, daß Chlorophyll eine Verb. mit Lecithin oder selbst ein Lecithin ist; STOKLASA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2769; C. 96. II. 496) nannte das Chlorophyll Chlorolecithin u. stellte den Satz auf: Die Entstehung des Chlorophylls hängt mit dem Vorhandensein von Phosphor zusammen; ohne Phosphor kein Lecithin — und auch kein Chlorophyll. Vf. beobachtete demgegenüber, daß das aus Gras oder Brennesseln isolierte Chlorophyll keinen Phosphor enthält oder nur ganz geringfügige Mengen, die von Verunreinigungen herrühren; so enthielt Rohchlorophyll aus frischen Brennesseln, nach KRAUS mit Holzgeist-Benzin gereinigt, 0,0108% P; Rohchlorophyll aus getrockneten Brennesseln, mittels der kolloidalen Legg. gereinigt, keinen P; Rohchlorophyll aus frischem Gras, nach KRAUS gereinigt, 0,0746% P; dann wurde bei Verseifung von 300 g eines phylloxanthinartigen Chlorophyllderivates keine Spur von Glycerin aufgefunden. Danach ist es nicht ausgeschlossen, daß irgend eine Pflanze ein phosphorhaltiges *Blattgrün* enthält, oder daß Additionsprodd. von Chlorophyll u. phosphorhaltigen Verbb. auftreten, allein die Vermutung von HOPPE-SEYLER und der Satz von STOKLASA sind widerlegt.

4. Magnesium. Der Mg-Gehalt im Chlorophyllan HOPPE-SEYLERs ist wie der Phosphorgehalt nur Verunreinigungen zuzuschreiben. Das *Phylloxanthin* ist entgegen von Angaben in der Literatur ein aschefreies Prod. Vf. erhielt aus dem alkoh. Extrakt von 515 kg getrockneten Brennesselblättern durch Einw. von Oxalsäure in der Kälte 1803 g eines phylloxanthinartigen Rohprod., das, ungereinigt, 0,038% Asche gab, aus Gras 0,022% Asche; durch Reinigung erhielt er die Präparate leicht frei von Mineralstoffen. — Das mittels der kolloidalen Legg. gereinigte Rohchlorophyll gab 3,36, bzw. 3,14% Asche, und zwar 1,51 und 1,71% Magnesia, das nach KRAUS dargestellte, reinere Rohchlorophyll lieferte 1,84% Asche und 1,67% Magnesia und war frei von Ca und Eisen. Mittels eines Reinigungsverf. von Umwandlungsprodd., bei dem beigemischte Magnesiumsalze sicher abgetrennt würden, läßt sich nachweisen, daß das Mg dem Molekül des *Chlorophylls* angehört, u. daß dieses eine komplexe *Magnesiumverb.* darstellt. — *Chlorophyllin*. Aus alkoh.

Chlorophyllsgg. und Ätsalkalien in der Kälte entstehen rasch Alkalisalze, die in W. mit intensiver chlorophyllgrüner Farbe u. ohne Fluorescenz l. sind; bei wenig Alkali fällt ein großer Teil der gebildeten Alkalisalze aus, bei viel überschüssigem Alkali bleibt die ganze Menge oder der größte Teil in der alkoh. Lsg. Die Salze liefern durch vorsichtiges Ansäuern bei Ggw. indifferenten Solvensien die freien Verbb. mit saurer Funktion; diese zeigen in Lsg. gleichfalls Chlorophyllfarbe, und zwar mit schöner roter Fluorescenz; beim Eindampfen der äth. Lsg. erhält man die Reaktionsprodd. unrein, reiner, wenn man vom isolierten K-Salz ausgeht. Zur Reinigung (Trennung von hohen Fettsäuren oder indifferenten Stoffen) schüttelt man die äth. Lsg. mit Dicarbonat aus und bringt das Chlorophyllderivat aus der Dicarbonatlsg. durch vorsichtiges Ansäuern wieder in Lsg.; oder man entzieht besser der äth. Lsg. das Chlorophyllderivat durch Dinatriumphosphat und setzt es durch Vermischen dieser Lsg. mit Mononatriumphosphat wieder in Freiheit; auf diese Weise ist auch sichergestellt, daß das schließlich gefundene Magnesium sich in komplexer Bindung befand. Das gereinigte Reaktionsprod. bildet in fester Form einen nicht krystallisierten, blauschwarz gefärbten, spröden Stoff, vermutlich ohne Einheitlichkeit; es enthielt 2,7–3,7% Asche, die aus reinem MgO bestand. Die beobachtete Inkonsistenz der Werte ist wahrscheinlich bedingt durch die Empfindlichkeit der Substanz gegen SS., ja sogar gegen Dinatriumphosphat. Bei der Einw. von SS. wird alles Mg abgespalten; dabei schlägt die Farbe um; mit HCl entsteht ein schon in 11%iger HCl lösliches, sehr veränderliches Produkt, das in äth. Lsg. olivgrün ist und beim Erwärmen mit A. eine neue rote Verb. bildet. — Unter dem Namen „Chlorophylline“ faßt Vf. die ganze Klasse von komplexen Mg-Verbb. saurer Natur zusammen, die bei der hydrolytischen Spaltung des Chlorophylls durch Alkalien, sei es in der Kälte oder in der Hitze, entstehen. Die Chlorophylline geben mit konz. Alkalien bei Wasserbadtemperatur, bei 140° und bei 180° im Einschlußrohr das Mg nicht ab; es entstehen dabei zuerst Verbb., die in indifferenten Lsg. schön blau, dann (bei 140°) solche, die schön rot gefärbt und beispieillos fluorescierend sind und gut krystallisieren. Das von früheren Autoren beschriebene *Alkylchlorophyll* hält Vf. für ein Gemisch der in der Kälte und der in der Wärme entstehenden Chlorophylline. — Ausgangsmaterial. Die Mg-haltigen Verbb. gewann Vf. aus Phanerogamen (Dicotyledonen, Monocotyledonen und Gymnospermen), zuletzt auch aus Kryptogamen; als Ausgangsmaterialien dienten frische oder getrocknete Brennesselblätter, Gras, frische Fichtennadeln, besw. Fucus. Ein anderes Metall als Mg hat Vf. nicht angetroffen. — Die Darst. von Einwirkungsprodd. der Säuren und Alkalien auf Chlorophyll gelingt nur bei Verarbeitung von trockenem Material. Zwar beginnen Umwandlungen des Chlorophylls schon beim Trocknen und Extrahieren der grünen Blätter, doch beeinträchtigen diese geringen Veränderungen die Unters. der Rkk. des Chlorophylls nicht. — Das nach HARTLEY (J. Chem. Soc. London 59. 106; 85. 1607; C. 91. I. 113; 1905. I. 459) durch Einw. von warm gesättigter Barytlsg. auf alkoh. Blätterextrakt und Wiederisolierung aus dem Ba-Nd. mittels Glycerin-Borsäure erhaltene Chlorophyll ist entgegen dessen Ansicht nicht unverändertes Chlorophyll, der Nd. ist vielmehr Chlorophyllinbarium, das möglicherweise etwas intaktes Chlorophyll einschließt. Die in der Kälte oder bei kurzem Erhitzen gebildeten Chlorophylline, wie auch die Alkalisalze zeigen Chlorophyllfarbe. Daher erinnern die komplexen Metallsalze von SCHUNK (Proc. Royal Soc. London 39. 356), von TSCHIRCH (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 5. 128) und die in dem vorhergehenden Ref. beschriebenen in Aussehen, Farbe und Spektrum lebhaft an den Blattfarbstoff.

Das Leben der Pflanze. Das Leben der chlorophyllhaltigen Pflanzen ist vorwiegend synthetisierend; der Nachweis des Mg im Chlorophyll aller Pflanzenklassen läßt die Folgerung zu, daß die *Assimilation der Kohlensäure* eine Rk.

des basischen Metalles Magnesium ist und wahrscheinlich einen Prozeß wie die GRIGNARD'schen Synthesen vorstellt. Im wesentlichen gibt es also zwei sich nebeneinander fortentwickelnde Arten von Leben: das synthetisierende Leben mit Magnesium und das abbauende Leben (der Tiere) mit Eisen, also reduzierendes und oxydierendes Leben.

Experimenteller Teil. Bezüglich dieses Teiles sei auf den theoretischen Teil und das Original verwiesen. Herausgehoben sei: *Chlorophyll* wird beim Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,4) zerstört und ein in der S. unl. farbloses Öl gebildet; das Öl entsteht aus dem Alkoholrest des Chlorophyllinesters, *Chlorophylline* selbst geben mit HNO_3 klare Lsg. In isoliertem und in gelöstem Zustand ist Chlorophyll ohne merkliche Veränderung monatelang haltbar. — *Salze des Chlorophyllins*. K-Salz, aus der äth. Lsg. und methylalkoh. KOH; blauschwarze M., ll. in W. mit brillantgrüner Farbe, fast unl. in A. — Ba-Salz, aus äth. Chlorophyllinlsg. und wss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$; graugrüne, in W. und A. unl. Flocken; wird durch Phosphorsäure leicht zerlegt (LIEBIG'S Ann. 350. 48—83. 20/10. [9/5.] 1906. Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polytechn.) BLOCH.

J. v. Braun u. E. Beschke, *Die Aufspaltung des Pyrrolidins nach der Halogenphosphormethode*. Als Forts. der Unterss. über die Aufspaltung cyclischer Imine durch PCl_5 und PBr_5 , die beim Piperidin, Tetrahydrochinolin, Alkylderivaten des Piperidins und Indolverb. zu halogenhaltigen Spaltungsprodd. geführt hat, haben die Vff. das Verhalten des *Pyrrolidins* studiert. — Seine *Benzoylverb.* verhält sich gegen PCl_5 und PBr_5 genau wie das Benzoylpiperidin. Mit PCl_5 wird es je nach den Temperaturbedingungen entweder über die Zwischenprodd. $(\text{CH}_2)_4\text{N} \cdot \text{O}(\text{Cl})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zum *Benzoyl- δ -chlorbutylamin* oder über das Produkt $(\text{CH}_2)_4\text{N} \cdot \text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zum 1,4-Dichlorbutan aufgespalten. — Mit PBr_5 liefert es das *Dibromid*, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$.

Zur Darst. des Pyrrolidins bedienen sich die Vff. im wesentlichen des von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3231) angegebenen Verf. Trimethylenbromid wird durch Kochen mit Phenolnatrium in alkoh. Lsg. in Bromphenoxypropan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, übergeführt, dieses durch KCN in das Nitril, $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umgewandelt und letzteres durch $\text{Na} + \text{A}$. zum Phenoxybutylamin reduziert. — Als Nebenprod. bei der Reduktion tritt das Amid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, auf; Blättchen aus verd. A., F. 80°. — Durch 10-stdg. Erhitzen von salzsaurem Phenoxybutylamin mit HBr (D. 1,82) an Stelle der von GABRIEL benutzten HCl unter Druck auf dem Wasserbade wird das entsprechende Salz des *δ -Brombutylamins* als rotbraune Krystallmasse erhalten, die in das *Pikrat*, $\text{Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ (gelbe Säulen, F. 127°) überführt wurde. — Das *Pyrrolidin* wird aus der Lsg., die bei der Einw. von HBr auf das Phenoxybutylamin entsteht, nach dem Ansäuern des Phenols durch Alkalisieren, Erwärmen und Dest. mit Wasserdampf gewonnen. — *Benzoylpyrrolidin*, $(\text{CH}_2)_4\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Glycerinähnliche, in W. und verd. Säuren unl. Fl., Kp_{11} . 190—191°. — Schm. man Benzoylpyrrolidin mit PCl_5 u. erwärmt die hellgelbe Fl. noch 1 Stde. zu heftigem Sieden, so erhält man neben Benzonitril und Dichlorbutan, die nach der Zers. des POCl_3 durch Dest. mit Wasserdampf entfernt werden, das *Benzoyl- δ -chlorbutylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$; spießige Krystalle aus Ä., F. 48—49°; ll. in allen Lösungsmitteln außer in Lg. — Beim Kochen der Chlorverb. mit NaJ in alkoh. Lsg. wird das *Benzoyl- δ -jodbutylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{J}$, dargestellt; Krystallnadeln aus Ä.-Lg., F. 58°; Löslichkeit wie oben. — Daß in den beiden halogenhaltigen Amiden die n. $(\text{CH}_2)_4$ -Kette enthalten ist, ergibt sich aus der Überführung der Jodverb. mittels Phenolnatrium (in alkoh. Lsg.) in das *Benzoylphenoxybutylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und aus der Verseifung der Chlorverb. mittels konz. HCl bei 120° zu *δ -Chlorbutylamin*, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$.

Destilliert man das Gemenge von Benzoylpyrrolidin und PCl_5 nach der Verflüssigung, so geht zwischen 100 und 115° neben Benzonitril das *1,4-Dichlorbutan*, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Cl}$, über; aromatisch riechende, farblose Fl., Kp_{11} , $53-54^\circ$. — Beim Erwärmen des Benzoylpyrrolidins mit PBr_5 und bei nachfolgender Dest. unter vermindertem Druck erhält man neben Benzonitril das *1,4-Dibrombutan*, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$; Kp_{11} , 82° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4119—25. 8/12, [20/11. 1906. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. v. BRAUN und C. MÜLLER, *Zur Kenntnis der cyclischen Imine. II. Versuche zur Synthese des Heptamethylenimins*. Anschließend an die von v. BRAUN und STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3083; C. 1905. II. 1261) ausgeführte Synthese des Hexamethylenimins, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, des siebengliedrigen Ringhomologen des Piperidins, haben die Vff. die Darst. des Heptamethylenimins versucht. Hierfür boten sich 2 Wege; die intramolekulare Ammoniakabspaltung aus dem Heptamethyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$, u. die intramolekulare Halogenwasserstoffabspaltung aus dem 7-Chlor-, bezw. 7-Bromheptylamin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$, bezw. $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$. — Die Darst. des Heptamethyldiamins in größeren Mengen nach dem von den Vff. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2203. 2340; C. 1905. II. 238. 493) angegebenen Verf. bereitete keine Schwierigkeiten. — Indes ließen sich aus dem Diamin größere Quantitäten des gechlorten Heptylamins nicht gewinnen, da der größte Teil des Dibenzoylheptamethyldiamins durch PCl_5 in 1,7-Dichlorheptan übergeführt wird. — Auf einem komplizierten Wege ließen sich von dem von STEINDORFF und v. BRAUN dargestellten Phenoxyhexylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$, bezw. seiner Benzoylverb. ausgehend, über die Zwischenstufen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{J}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$, das 7-Chlor-, bezw. 7-Bromheptylamin in relativ guter Ausbeute gewinnen. — Die Ringschließungsversuche führten weder beim Diamin, noch bei dem gebromten Amin zu greifbaren Mengen der 8gliedrigen cyclischen Iminobase. Das Bromheptylamin spaltet zwar HBr ab; diese Abspaltung erfolgt aber in der Hauptsache wie bei dem Bromhexylamin extramolekular unter B. einer Base von der Zus. $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$, die möglicherweise das piperazinähnliche *Bis-Heptamethylenamin*, $\text{NH} \cdot \begin{smallmatrix} (\text{CH}_2)_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_7 \end{smallmatrix} > \text{NH}$, ist, oder ein noch größeres Molekül besitzt. — Die Tendenz zur Ringschließung nimmt vom Pyrrolidin zum Hexamethylenimin beständig ab und ist beim Heptamethylenimin fast gar nicht mehr vorhanden. Weitere Vers. müssen zeigen, ob eine weitere Vermehrung der Gliederzahl wieder ein allmähliches Anwachsen der Tendenz zur Ringbildung bewirkt, oder ob diese Tendenz beim 7gliedrigen Hexamethylenimin bereits vollständig erlischt.

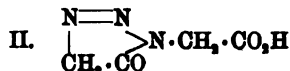
Zur Darst. des *Benzoylphenoxyhexylamins* wurde das Dibrompentan in alkoh. Lsg. mit Phenolnatrium kondensiert, der zwischen 120 und 190° (im Vakuum) sd. Anteil [wesentlich $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$] des Reaktionsprod. mit KCN umgesetzt und das rohe Nitril mit Na und absol. A. reduziert. Das ölige, basische Reaktionsprod. wurde nach der Behandlung mit Wasserdampf und Zugabe von W. ausgeäthert, die äth. Lsg. mit HCl ausgeschüttet und die saure Lsg. nach dem Alkalisichmachen benzoiliert. Es wurden so ca. 40% fast reines *Benzoylphenoxyhexylamin* (bezogen auf das Gewicht des Dibrompentans) erhalten. — Bei gelindem Erwärmen der Benzoylverb. mit PCl_5 entstand neben Benzonitril der *6-Chlorhexylphenyläther*, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; farbloses, angenehm aromatisch riechendes Öl, Kp_{11} , $164-165^\circ$. Kocht man den gechlorten Äther in alkoh. Lsg. mit NaJ , so erhält man den *6-Jodhexylphenyläther*, $\text{J}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; wasserhelles Öl vom Kp_{11} , $183-184^\circ$; erstarrt beim Abkühlen zu weißen, bei 25° schm. Krystallen. — Da die Jodverb. mit Phenolnatrium in der Wärme das *1,6-Diphenoxyhexan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gibt, so

ist in ihr u. in dem Chloräther die n. Hexamethylenkette enthalten. — Bei mehrstündigem Kochen des Jodäthers mit KCN in was.-alkoh. Lsg. wird das *Nitril der Phenoxyänanthylsäure*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot CN$, erhalten; Blättchen aus Lg., F. 32°; all. in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Lg. — Durch Reduktion des Nitrils mit Na und absol. A. in der Wärme entsteht das *7-Phenoxyheptylamin*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$; wird aus der salzsauren Lsg. durch Alkalien in der Kälte in fester Form gefällt; F. 32–34°; Kp₁₁. 185°. — $(C_{13}H_{21}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schwärzt sich bei 200°, ist bei 210° geschm. — *Benzoylverb.* $C_{13}H_{21}ON \cdot CO \cdot C_6H_5$; Krystalle aus verd. A., F. 89–90°; wl. in Ä., l. in A. — *Benzolsulfverb.*, $C_{13}H_{21}ON \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 47°. — Beim Einleiten von CO, in die mit etwas NaOH versetzte was. Lsg. obiger Base scheidet sich das *Phenoxyheptylamin-salz der Phenoxyheptylcarbaminsäure*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_7 \cdot NH \cdot CO_2H$, $NH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot O \cdot C_6H_5$, als weißes Pulver ab; schm. unscharf zwischen 90–98° unter geringer Gasentw. — Bei 6-stdg. Erwärmen des salzsauren Phenoxyheptylamins mit konz. HCl im Rohr auf 90° wird das *7-Chlorheptylamin*, $Cl \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$, in Form des HCl-Salzes erhalten. — HCl-Salz. Feste, bräunliche, sehr hygroskopische M. — $(C_7H_{15}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$. F. 205°. — *Benzoylverb.*, $C_7H_{15}NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 59°. — $C_7H_{15}NCl$, $C_6H_5O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver, F. 102–104°. Beim Erhitzen des Phenoxyheptylamins mit HBr auf 80° wird neben Phenol das *7-Bromheptylamin*, $Br \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$, in Form seines HBr-Salzes als hygroskopische, rötlichbraune M. gewonnen. — $C_7H_{15}NBr$, $C_6H_5O_7N_3$. F. 100–102°; all. in A. und A.-Ä. — *Benzoylverb.*, $C_7H_{15}NBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 69°; l. in Ä.; wl. in Lg.

Durch Alkalien wird aus dem bromwasserstoffsäuren Bromheptylamin in was. Lsg. ein rötliches, bromhaltiges Öl abgeschieden, das schwerer als W., in der Kälte einige Zeit haltbar und in Ä. ll. ist. — Erwärmt man das Öl mit der alkal. Lsg. auf dem Wasserbade und destilliert dann mit Wasserdampf, so erhält man in sehr geringer Menge im Destillat eine schwach basisch reagierende, ölige Verb. von Piperidingeruch. — In dem Rückstand der Wasserdampfdest. verbleibt das oben erwähnte *Bisheptamethylenamin*; weiße, undeutlich kristallinische Flocken, aus A. durch Ä. gefällt; verwandelt sich beim Trocknen in eine braune, wachsartige M., ll. in A., Chlf. u. SS., wl. in Ä.; zieht an der Luft CO₂ an. — $(C_7H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Amorph, schwärzt sich bei 205°; schm. bei 238° unter Aufschäumen, wl. in h. W. — Die sekundäre Natur der Base ließ sich durch erschöpfende Methylierung in methylalkoh. Lsg. mittels CH₃J und Alkali feststellen. Das hierbei gewonnene quaternäre Jodid $(CH_2)_7N(CH_2)_7J$ ist fest u. kann aus Methylalkohol-Ä. umkrystallisiert werden; es besitzt die Fähigkeit, gefälltes AgJ kolloidal in Lsg. zu halten. — Dem Bromheptylamin analog verhält sich die entsprechende Chlorverb. — Das salzsaure Heptamethylen-diamin verkohlt beim Erhitzen für sich, nur ein kleiner Teil dest. unzers. — Bei der Dest. des Salzes mit Natronkalk konnte unter den Destillationsprodd. nur das unveränderte Diamin nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4110–19. 8/12. [20/11.] 1906. Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

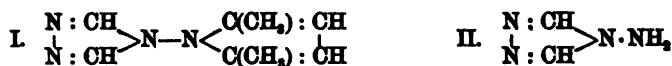
Theodor Curtius und James Thompson, *Bildung des 5-Triasolons und von 5-Triasolonderivaten aus Diasoessigsäuren*. Dem als *Isodiasoacetylaminocessigsäure* (I.) beschriebenen Körper (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3398; C. 1906. II. 1824), auf dessen Identität mit *5-Triasolon-1-essigsäure* (II.) bereits als möglich hingewiesen



wurde (S. 23), kommt tatsächlich die Konstitution dieses Triazolonderivates zu; damit verschwindet der Widerspruch, welchen die irrige Auffassung dieses Körpers als

Falls die Formel $C_{12}H_{20}O_2N_4$ richtig ist, wäre das Ergotin ein Acetylderivat des Ergotoxins. Vff. glauben, aus ganz reinem Ergotoxin durch Acetylieren Ergotin und durch Behandlung des Ergotins mit Säuren Ergotoxin erhalten zu haben. Die B. von krystallinischem Ergotin durch einfaches Kochen von reinem, völlig ergotinfreiem Ergotoxin mit A. konnten Vff. nicht bestätigen. Die Annahme KRAFTs, daß das amorphe Alkaloid das Hydrat des krystallinischen sei, ist nach Ansicht der Vff. unzutreffend und der Name „Hydroergotin“ zu verwerfen. — Bezüglich der physiologischen Wrkg. des Ergotins bemerken die Vff., daß dieses Alkaloid, wenn es in einem chemischen Lösungsmittel, wie Alkalien oder organischen Säuren, gel. zur Anwendung kommt, nur so viel Wirksamkeit entfaltet, als man der unvermeidlichen Verunreinigung mit Ergotoxin zuschreiben kann. Die reinen Ergotoxinsalze rufen sowohl das Bild der Cornutin-, wie auch das der Sphacelinsäure ROBERTs hervor, ersteres, wenn sie schnell, letzteres, wenn sie langsam resorbiert werden. Ergotoxin bewirkt eine kräftige Kontraktion des Uterus und später auch Abort. Die von KRAFT beobachtete therapeutische Unbrauchbarkeit des amorphen Alkaloids ist darauf zurückzuführen, daß die Glattnuskulatur der Nagetiere gegen Ergotoxin besonders unempfindlich ist. (Arch. der Pharm. 244. 550—55. 15/11. 1906. The WELLCOME Physiolog. Research Lab. zu Herne Hill. London.) DÜSTERBEHN.

Carl Bülow, *Zur Kenntnis des sogenannten „Dihydrotetrasins“*. Kondensation von 1-N-Amino-3,4-triazol mit Acetylaceton. Vor kurzem hat der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2618; C. 1906. II. 1440) gezeigt, daß das „Dihydrotetrazin“ als 1-N-Amino-3,4-triazol (N-Amino- β,β' -pyrrodiasol, II.) aufzufassen ist, da es sich mit Diacetbernsteinsäureester zu 1,1-N,N-Triazol-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester kondensieren läßt. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme bringt der Vf. durch die Zusammenlegung des Aminotriazols mit Acetylaceton. Kocht man diese beiden Verbb. in Eg. und wenig W., so entsteht das 1,1-N,N-Triazol-2,5-dimethylpyrrol (I.); derbe Nadeln aus sd. W., F. 151°; ll. in den meisten



organischen Lösungsmitteln, wl. in sd. Lg.; gibt mit Phenanthrenchinon in Eg.-Lsg. auf Zusatz von konz. H_2SO_4 eine tief purpurrote Lsg. — Die von CURTIUS, DARAPSKY und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3416; C. 1906. II. 1826) aufgestellten Formeln des Bisodiasomethans (Hydrotetrasin) sowie die der Hydrotetrasincarbonsäure (Ester, Amid) sind durch die des 1-N-Amino-3,4-triazols (II.) u. die der 1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure (Ester, Amid) (III.) zu ersetzen. — Die Konstitutionsformeln der Pseudodiazoesigsäure (vgl. dazu CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, S. 23) bedürfen einer erneuten experimentellen Begründung. — Der Auffassung der „Bisdiazoesigsäure HANTZSCH“ als Säure von der Zus. IV. schließt



sich der Vf. an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4106—9. 8/12. [12/11.] 1906. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

A. Stutzer, Untersuchungen über den Gehalt verschiedener Wiesengräser an Kali und an anderen wichtigen Pflanzennährstoffen. 19 Grasarten wurden in verschieden gedüngten Töpfen auf einem hinreichend K_2O -haltigen Boden gezogen und die geernteten 3 Schnitte vereinigt untersucht. Die K_2O -Düngung, die wohl zu stark bemessen oder zu kurz vor der Saat gegeben war, schädigte die Gräser. P_2O_5 -Düngung wirkte auffallend wenig. Der an sich niedrige P_2O_5 -Gehalt der Gräser wurde durch die P_2O_5 -Düngung nicht wesentlich erhöht. Der Gehalt an K_2O war sehr erheblich (im Mittel über 5% der Trockensubstanz). Auch aus dem mit N nicht gedüngten Boden haben die Gräser reichliche Mengen Stickstoff (im Mittel über 3% der Trockensubstanz) aufgenommen. Der Gehalt an CaO bleibt dagegen erheblich zurück. (Landw. Vers.-Stat. 85. 264—74. 8/11. 1906.) MACH.

F. Scurti, Über die Funktion des Jods in den Seelgen. Man nimmt allgemein an, daß der Gehalt der Algen an Jod mit den Jahreszeiten schwankt, am größten im Winter, am niedrigsten im Sommer ist, ohne bisher eine Erklärung dafür gefunden zu haben. Vf. hat zwei Algen aus dem Golf von Neapel *Sargassum linofolium* und *Cystoseira discors* zunächst pflanzenphysiologisch, dann analytisch auf ihren Aschengehalt u. das darin enthaltene Jod untersucht. Die Asche schwankte für *Sargassum* von 5% im Mai bis zu 40% im August u. bei *Cystoseira* in derselben Zeit von 12—34%. Die Jodbest. geschah nach der Methode von BOURCET (C. r. d. l'Acad. des sciences 1899. I. 1120) in der Weise, daß 100 g Algen zunächst unvollständig verascht, dann mit reinem alkoh. KOH in einer Nickelschale geschm., mit sd. dest. W. ausgelaugt, die so erhaltene Fl. zur Hälfte eingedampft, allmählich mit 5fach verd. H_2SO_4 versetzt, mit KOH alkal. gemacht, zur Fällung des K_2SO_4 mit 95%igem A. behandelt, dann abgesaugt und diese Operation mit dem Filtrat noch mehrmals bis zur völligen Ausfällung des K_2SO_4 wiederholt wurde. Das zur Trockne eingedampfte Filtrat wird noch schwach gegläht, nach dem Abkühlen mit w. destilliertem W. aufgenommen, filtriert u. in 5 ccm des auf 100 aufgefüllten Filtrats das Jod colorimetrisch nach dem von RABEOURDIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 31. 784) angegebenen u. von NICLOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 1898. I. 746) verbesserten Verf. bestimmt. Der Jodgehalt schwankte bei *Sargassum* von 0,017 im Oktober bis zu 0,1275 im April und bei *Cystoseira* von 0,0085 im August bis zu 0,04554 im April. Vf. folgert aus seinen Unterss., daß der Aschen- u. Jodgehalt mit den verschiedenen Entwicklungsstadien der Algen schwankt, ein Maximum im Frühling u. ein Minimum im Herbst aufweist. Wie bereits von anderer Seite festgestellt, findet sich Jod in größerer Menge in den braunen als in den grünen Algen. Der Höchstgehalt des Jods fällt zusammen mit dem Beginn der Reife. Beim Verbleiben im Meer vermindert sich rasch der Jodgehalt, was, in Bestätigung der Unterss. von PELLIEUX, bei einer rationellen Sammlung von Algen zu beachten ist. — In physiologischer Hinsicht spielt das Jod in den Algen dieselbe Rolle, welche das Chlor in den Phanerogamen ausübt, d. h. es funktioniert als Anreizungsmittel der Phase der Fortpflanzungsfähigkeit. (Gaz. chim. ital. 36. II. 619—25. 9/11. 1906.) ROTH-Cöthen.

Edmund O. von Lippmann, Über ein Vorkommen von Vanillin. Vf. fand, daß sich im Rückstand eines alkoh.-äth. Extraktes von *Dahlienknollen* sternförmig angeordnete Nadeln von Vanillin ausgeschieden hatten, nachdem der mit h. Lg. erhaltene sirupöse Auszug mehr als 10 Jahre stehen geblieben war. Die Beobach-

tung, daß aus Dahlienknollen ein vanillinartiges Aroma zu erhalten ist, machte schon PAYEN 1823 (*Annales de Chimie* 24. 209). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4147. 8/12. [27/11.] 1906.)

BLOCH.

Gabriel Bertrand, *Vicianin, neues Blausäureglucosid in den Samen der Wicke*. Die Samen von *Vicia angustifolia* enthalten ein Glucosid, das *Vicianin*, das beim Zerreiben mit W. in Ggw. einer wohl mit Emulsin identischen Diastase Blausäure liefert. — Zur Darst. des Glucosids werden die pulverisierten Samen mit 85–90%ig. A. (12–15 l auf 1 kg Samen) in der Kälte extrahiert, die grüne Lsg. im Vakuum wird bis zur Sirupkonsistenz eingeengt, dann mit Ä. geschüttelt, nach 24 Stdn. die äth. Lsg. dekantiert und der Rückstand noch zwei- bis dreimal mit Ä. gewaschen. Der unl., aus Vicianin bestehende Rückstand wird mit wenig k. W., dann mit A. gewaschen. Ausbeute wenigstens 0,9 g auf 100 g Samen. Zur Reinigung wird es in der 10–20-fachen Menge lauwarmem W. gel., die Fl. mit Bleiacetat und H₂S entfärbt, die farblose Lsg. im Vakuum eingeengt. — Das aus ad. W. umkrystallisierte Vicianin krystallisiert in Büscheln von farblosen, glänzenden Nadeln, all. in h. W., wl. in k. W. (0,12–0,13 in 100 bei 15–20°). Noch weniger l. in A.; unl. in PAe., Bzl., Chlf., CS₂. — F. gegen 160°. In gesättigter, wss. Lsg. dreht die Ebene des polarisierten Lichts bei 16–18° = –20,7°. Enthält 3,2% N, durch Emulsin völlig in Form von Blausäure erhaltbar. Die Samen von *Vicia angustifolia* liefern pro kg ca. 0,750 g Blausäure, was ihre Verwendung in der Ernährung der Haustiere verbietet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 832–34. [26/11.* 1906.])

RONA.

F. Scurti und F. Perciaboso, *Über die Gegenwart von Allantoin in den Tabaksamen und über die Abwesenheit von Solanin in denselben*. Nach ALBO (*Funzione fisiologica di alcuni alcaloidi vegetali*, Palermo 1900) findet sich in den Tabaksamen kein Nikotin, wohl aber Solanin, doch wurde die Ggw. des letzteren von STARKE (*Bull. de la classe des sciences*, Bruxelles 1901, 379) bestritten. Bei der Unters. größerer Mengen Tabaksamen fanden Vf., daß in denselben kein Alkaloid und auch kein Solanin, dagegen neben einem cholesterinartigen höheren A. *Allantoin* vorkommt. Dieses Ureid besitzt wahrscheinlich physiologisch eine ähnliche Bedeutung wie das Asparagin.

Experimenteller Teil: 10 kg fein gemahlene Samen wurden mehrere Tage mit 80%igem A. am Rückflußkühler extrahiert, von A. befreit u. in dem verbleibenden Rückstand der ölige Teil mit Ä. ausgezogen. Aus dem Ä.-Extrakt wurde durch Verseifen mit alkoh. NaOH, Sättigen des A-Rückstandes mit CO₂, Trocknen, Ausziehen mit PAe. u. s. f. eine cholesterinartige Verb. C₃₈H₄₄O + 1/2 H₂O, F. 134 bis 135°, isoliert, die in Chlf.-Lsg. mit Jod ein Prod. C₃₈H₄₄OJ₂ liefert, ein Acetylprod., F. 130°, bildet u. die Rkk. eines Cholesterins zeigt. Aus dem wss. Teile krystallisierte bei mehrwöchentlichem Stehen über H₂SO₄ im Vakuum eine als *Allantoin*, C₄H₆O₄N₂, identifizierte Verb. Dieselbe gab mit AgNO₃-Lsg. und etwas NH₃, das Ag-Salz, C₄H₆O₄N₂Ag, u. bei der Reduktion mit Natriumamalgam das Glykuril, C₄H₆O₄N₂. (*Gaz. chim. ital.* 36. II. 626–32. 9/11. [24/9.] 1906.) ROTH-Cöthen.

H. Lindemuth, *Über angebliches Vorhandensein von Atropin in Kartoffelknollen infolge von Transplantation und über die Grenzen der Verwachsung nach dem Verwandtschaftsgrade*. Veranlaßt durch eine Arbeit von GRAFE und LINSBAUER (*Ber. Dtsch. Botan. Ges.* 24. 366–71; C. 1906. II. 1276), die durch Pfropfung nikotinhaltiger Tabaksarten auf nikotinarme Arten gefunden hatten, daß anscheinend die Befähigung der Unterlage zur Nikotinbildung durch die Wrkg. des nikotinreichen Edelreises gesteigert wird, teilt Vf. einige Erfahrungen über das Vorhandensein von Atropin in Knollen von mit *Datura* gepfropften Kartoffelstöcken mit. Nach früheren

Verss. STRASSBURGERS soll in solchen Knollen Atropin in geringen Mengen vorhanden sein. LEWIN fand in den vom Vf. im Jahre 1896 gezogenen Kartoffelknollen, daß nach Abscheidung reichlicher Mengen von Solanin eine nicht isolierbare Substanz in winzigen Spuren, die das durch Muscarin zum Stillstand gebrachte Froschherz wieder in Bewegung setzte. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 428—35. 28/11. [5/10.] 1906.)

BRAHM.

F. Angelico, *Über die Bestandteile von Atractylis gummifera (in Sisilien Masti-cogna genannt)*. Vf. beschreibt zunächst diese, einen Milchsaft liefernde Pflanze, deren Wurzel bekanntlich toxische Eigenschaften besitzt. Chemisch ist diese Pflanze bisher nur von LE FRANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 67. 936. 76. 438) untersucht worden, der ein saures K-Salz der $S. C_{60}H_{55}O_{10}S_2O_{11}$, *Kaliumatractylat* genannt, isolierte (J. f. pr. Chem. 107. 181), das mit SS. sich in Valeriansäure, H_2SO_4 , und eine Zuckersubstanz spalten soll. Vf. hat in den Monaten Juni—August den Milchsaft aus der Pflanze gesammelt, mit Ä. behandelt, den Ä.-Rückstand mit absol. A. aufgenommen und diese Operationen öfters wiederholt. Das daraus gewonnene *Nitroessig*, $C_{10}H_{15}O_2N_3$, aus Essigätherlsg. durch wasserfreien Ä. als gelbes Pulver gefällt, zers. sich gegen 165° . Aus der trockenen Wurzel erhielt Vf. auf die von LE FRANC angegebene Weise ein Salz, offenbar das giftige Prinzip der Wurzel, der Zus. $C_{30}H_{25}K_2O_{11}S_2$, weiße, glänzende Nadeln, die bei 160° *Valeriansäure* verlieren und bei 190° verkohlen. Dieses Salz, das sich auch aus der frischen Wurzel direkt mit starkem A. extrahieren läßt, gibt beim Erwärmen mit verd. SS. (ähnlich mit Alkali) ein Öl (nach LE FRANC ein Harz), H_2SO_4 , *Valeriansäure* und eine *Pentose*. Beim Erhitzen mit etwas konz. H_2SO_4 im Uhrglase färbt sich die Fl. unter starkem Geruch nach Valeriansäure allmählich rotbraun u. dann violett, verändert die Farbe mit $KMnO_4$ -Lsg. und scheidet beim Stehen ein Krystallpulver ab, das sich in Alkali farblos löst und mit H_2SO_4 sich wieder violett färbt. Auf diese Weise läßt sich das Salz in der Wurzel selbst nachweisen. Das Salz ist wahrscheinlich eine glucosidartige Verb. Bei der Spaltung mit verd. SS. wurde noch ein beim Abkühlen erstarrender, saurer Körper, in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen l., durch SS. fällbar, erhalten, der, in wenig A. gel. und mit W. gefällt, die Eigenschaften eines *Kolloids* zeigte. Bei der Zers. mit Alkali wurde durch SS. ein gelatinöser Körper abgeschieden, aus wenig Methylalkohol weiße Krystalle der Zus.: C 66,57% u. H 9,04% (Mittel aus 2 Analysen). F. 168° . Weitere Unterss. über die genannten und die anderen, bisher noch nicht analysenrein erhaltenen Bestandteile von *Atractylis gummifera* sollen folgen. — Nach pharmakologischen Unterss. von Andrea Pitini ist das Kaliumatractylat ohne Wrkg. auf Frösche. Bei Kaninchen bewirken auf hypodermischem Wege 25 cg pro kg Tier bereits unter strychninähnlichen Erscheinungen den Tod; bei Meerschweinchen ist die geringste letale hypodermische Dosis 20 cg pro kg, bei Hunden auf gastrischem Wege 25 cg, auf hypodermischem Wege 20 cg. (Gas. chim. ital. 36. II. 636—44. 9/11. [Juni] 1906. Palermo. Chem.-pharmaceut. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

S. Kostytshew, *Zur Frage über die Wasserstoffausscheidung bei der Atmung der Samenpflanzen*. Vf. wiederholte Verss. von MÜNTZ und DE LUCA, von dem ersterer gefunden hatte, daß die H_2 -Ausscheidung nur bei mannitführenden Pilsen bei O-Mangel stattfindet, letzterer, daß auch mannitführende Samenpflanzen bei O-Mangel H_2 produzieren. Vf. benutzte die Blätter und Zweige mannitführender Samenpflanzen, die in mit Luft oder N gefüllten Gefäßen luftdicht eingeschlossen wurden. Sämtliche Verss. wurden in der Dunkelheit angestellt. Die Gasanalysen wurden mittels App. von POLOWZOW ausgeführt. Die Verss. ergaben, daß bei der Atmung mannitführender Samenpflanzen eine H_2 -Bildung stattfindet. Auch bei

O-Abschluß wurde keine Spur H ausgeschieden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 436—41. 28/11. [11/10.] 1906. St. Petersburg. Botan. Inst. d. Univ.) BRAHM.

Piettre und Vila, *Das Stroma der roten Blutkörperchen*. Zur Isolierung des Stromas der roten Blutkörperchen wird eine Aufschwemmung derselben in physiologischer Kochsalzslg. (1000 ccm zu 500 ccm Blutkörperchenbrei) mit 250 ccm Ä. geschüttelt, wobei Hämolyse eintritt. Die sich bildende obere Schicht enthält die gesamte Strommenge. Man sammelt sie auf einem Filter, oder man koaguliert sie durch A. — Das so bereitete Stroma ist weich, viskös, von fadem Geschmack, von graurötlicher (kernlose Blutkörperchen) oder gelblichweißer (kernhaltige Blutkörperchen) Farbe, teilweise in W. l., sehr leicht zersetzlich. Ausbeute an trockenem Stroma für ein Liter defibriniertem Blut 2,65—2,54 g (Pferd), 2,9 g (Schwein), 3,65 g (Hund), 3,74 g (Meerschweinchen), 21,55 g (Tauben). — Zus. der aschenfreien, trockenen Substanz: C 53,32%, H 7,47%, N 11,7% (Pferd); C 54,22%, H 8,2%, 13,21% (Hund). Aschengehalt in %: 2,32—2,34—3,0 (Pferd), 2,9 (Hund), 8,25 (Ente), 8,96 (Huhn). — Gehalt an Phosphor 0,31 und 0,33% (Pferd), 2,6% (Huhn), 2,3% (Ente). Silicium kann bei Tauben bis 0,6% des Stromatrockengewichtes erreichen. Chlor wurde in allen Fällen nur in unbedeutender Menge aufgefunden. Ggw. von Mangan ist deutlich nachweisbar im Stroma kernloser Blutkörperchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 787—90. [19/11.* 1906.]) ROMA.

M. A. Rakusin, *Über das optische Verhalten und einige andere Eigenschaften der wichtigsten Fette des Tierreichs*. Mit Rücksicht auf den möglichen Zusammenhang mit der Frage über die Entstehung des Erdöls (Chem.-Ztg. 30. 1041; C. 1906. II. 1651) sollen sämtliche Fette und Wachsarten auf ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht (cf. NEUBERG, Biochem. Ztschr. 1. 368; C. 1906. II. 1132) geprüft werden und Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und D. gesucht werden. *Dichte der tierischen Fette*. Bei der Best. derselben nach RAKUSIN (Chem.-Ztg. 29. 122; C. 1905. I. 696) oder GINTL-RAKUSIN (Chem.-Ztg. 29. 1087; C. 1905. II. 1481) konnte festgestellt werden, daß im Tierreich Fette mit $D_{20}^{20} < 0,930$ selten sind; gewöhnlich ist ein höherer Wert auf den Wassergehalt des Fettes zurückzuführen, was besonders für Lanolin und Butter zutrifft. Die Entwässerung eines solchen Fettes erfolgt in äth. Leg. mit wasserfreiem Natriumsulfat. Der Wassergehalt der Fette läßt sich aus der Differenz der DD. im wasserhaltigen (w) und entwässerten (e) Zustande berechnen: $w - e = v$ (Wassergehalt in ccm des Fettes), also $100v = V$ (Vol.-% Wasser). Zur Ermittlung des Wassergehaltes in Gewichts-% (P) teilt man die Vol.-% durch D. des wasserhaltigen Fettes: $P = \frac{V}{w}$. Die mechanischen

Beimengungen müssen in einer Probe bestimmt und ihr Betrag von P abgesogen werden; auch darf das Entwässerungsverf. nicht bei Fetten angewendet werden, welche unter 35° sd. Anteile enthalten. — *Über den Zusammenhang zwischen D. und Aktivität und Cholesteringehalt* (Chem.-Ztg. 30. 1041; C. 1906. II. 1651). Die meisten tierischen Fette scheinen inaktiv zu sein, nur die Lebertrane sind vorwiegend —drehend, während Lanolin stark +dreht. Da die Zahlenwerte nur wenig schwanken, können sie vielleicht analytisch verwendet werden: *Lebertran* (weiß): —0,2 bis —0,4°; (gelb): —2,8 bis 3,6°; *Lanolin* +10,2 bis +11,2° (in Saccharimetergraden). — Das Original enthält eine Tabelle der Rotationskonstanten und DD. von 24 der wichtigsten Fette des Tierreichs. (Chem.-Ztg. 30. 1247—49. 15/12. 1906. Moskau. Lab. von WERMET.) FRANZ.

M. Kaufmann und H. Magne, *Über den Verbrauch des Blutzuckers durch das Gewebe der Brustdrüse*. Die Unterss. ergaben, daß in der entleerten Brustdrüse,

d. h. in der in vollkommener Ruhe befindlichen, der Verbrauch des Blutzuckers (durch vergleichende Best. des Zuckergehaltes in der Jugular- u. der Mammarvene ermittelt) sichtlich derselbe, wie in den Geweben des Kopfes ist, ist hingegen die Drüse in sekretorischer Tätigkeit, so verliert das sie durchfließende Blut immer einen größeren Teil Zucker, als dasjenige, das die Gewebe des Kopfes passiert. Kurz vor dem Kalben, wenn die sekretorische Tätigkeit sich vorbereitet, und die Drüse anschwillt, ist der Verbrauch des Zuckers bereits stark vermehrt. Zu dieser Zeit ist *Lactosurie* vorhanden; diese besteht mehrere Tage post partum. — Die Größe des Zuckerverbrauches ist wechselnd; sie scheint in engem Verhältnis mit der sekretorischen Tätigkeit der Drüse zu stehen. Während des Säugens oder des Melkens erreicht sie jedoch ihr Maximum. Unter dem Einfluß des Säugens wird das Blut des allgemeinen Blutkreislaufes an Zucker reicher. — Alle diese Tatsachen sprechen für die Theorie der Umwandlung der Glucose in Lactose in dem Drüsen-gewebe bei der sekretorischen Tätigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 779—82. [19/11.* 1906.].) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Plancher u. A. Manaresi, *Über die Lecithane im Wein*. Vff. bevorzugen für die in Prodd. des Pflanzenreiches vorhandenen P-Verbb. die von KOCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 181) eingeführte Bezeichnung *Lecithane* statt Lecithine oder Phosphatide. Bei der Unters. von 5 echten italienischen Weinen — bestimmt wurde der Trockenextrakt bei 100—110°, der A.-Gehalt in Vol-%, das gesamte P₂O₅ u. die in absol. A. l. P-Verbb. nach der Methode von SCHULZE u. LIKIERNIK (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 406) — fanden die Vff. die Ergebnisse anderer Forscher, wie WEIRICH u. ORTLIEB (Chem.-Ztg. 28. 153; C. 1904. I. 840), FUNARO u. BARBONI (Staz. sperim. agrar. ital. 37. 881; 38. 470; C. 1905. I. 552; II. 1041), RICCIARDELLI u. NARDINOCCHI (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 629; C. 1905. II. 1548) u. a., bestätigt. Die geprüften Weine enthielten 0,2085—1,1488 g Lecithane im Liter. Man hat also als sicher anzunehmen, daß alle Weine Lecithane enthalten. Irgend welche Beziehungen zwischen der Menge des Gesamtphosphors u. der der Lecithane bestehen, entgegen WEIRICH u. ORTLIEB, nicht. So gibt es lecithanarme Weine mit einem sehr hohen Gehalt an Gesamtphosphor, und umgekehrt. Ebenso wenig steht der Lecithangehalt eines Weines in irgend welchem Verhältnis zu seinem A.-Gehalt. Rotweine enthalten, wie schon MENSIO (Staz. sperim. agrar. ital. 37. 579; C. 1904. II. 1249) gefunden, mehr Gesamtphosphor als die Weißweine, was nach den Vff. wohl mit ihrer verschiedenen Darstellungsweise zusammenhängt. Die Frage, welche Teile der Traube am lecithanreichsten wären, bedarf noch der genaueren Prüfung, ebenso der Einfluß des Pasteurisierens u. des Kochens des Mostes. Jedenfalls finden sich selbst in den gekochten Weinen noch Phosphorverbb., welche von absol. A. in Lsg. gebracht werden und danach als Lecithane anzusehen sind. Höchst wahrscheinlich ist wenigstens ein Teil des Phosphors im alkoh. Extrakt der Weine als Lecithin anzusprechen, wenn vielleicht daneben auch noch die POSTERNAK-sche *Anhydrooxymethylendiphosphorsäure* (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 202. 337. 439; C. 1903. II. 673. 728. 796) darin anzunehmen ist. (Gaz. chim. ital. 36. II. 481—92. 9/11. [18/7.] 1906. Bologna. Agrikultur-chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

F. Rossi u. F. Scurti, *Über die Reduktion von Nitraten in Mosten und Weinen*. Man hat, und zwar zuerst EGGER (Z. f. anal. Ch. 24. 620), zum Nachweis eines Wassereinsatzes zum Wein die Prüfung auf Salpetersäure empfohlen. Von verschiedenen Forschern wurde dagegen behauptet, daß vielleicht während des Gärungs-

prozesses die ursprünglich im Traubenmost vorhandenen Nitrate zers. werden und verschwinden. Um diese Frage aufzuklären, haben Vff. unter den verschiedensten Bedingungen Moste und Weine, in kleinen und größeren Mengen mit Nitraten versetzt, vergären gelassen, stets aber den unveränderten Salpeter-N nachweisen können. Weder während rascher, noch während langsamer Gärung, noch bei längerem Aufbewahren tritt in den Traubenmosten irgend ein Denitrifikationsvorgang ein, wofür der Wein wohlverschlossen aufbewahrt wird. Der Vorschlag von EGGER verdient daher nähere Beachtung, dürfte aber an Wert verlieren, wenn es sich um schlecht aufbewahrte Weine handelt, oder um solche, die sich in bereits beginnender Zers. befinden. (Gaz. chim. ital. 36. II. 632—35. 9/11. 1906.) ROTH-Cöthen.

W. Seifert, Über freie und acetaldehydschweflige Säure und deren Wirkung auf verschiedene Organismen des Weines. Beim Einbrennen der Fässer wird ein beträchtlicher Teil der SO_2 , selbst in trockenen Fässern, von dem Holze sehr rasch absorbiert. Beim Verbrennen einer überschüssigen Menge Schwefel kann bis zum Verlöschen in einem geschlossenen und mit Luft erfüllten Faßraum höchstens $\frac{1}{2}$ des gesamten O zur B. von SO_2 verbraucht werden. Beim Einfüllen von W. oder Most in solche Gefäße, die kurz vorher mit einer überschüssigen Schwefelmenge eingebrannt wurden, geht ungefähr die Hälfte der vorhandenen SO_2 in die Fl. über (ca. 100 mg SO_2 im l). Ein Wein mit 10 Vol.-% A. absorbiert unter den gleichen Bedingungen ca. $\frac{1}{2}$ der anwesenden SO_2 (160 mg SO_2 pro l). Beim Abziehen von Weinen mit 10 Vol.-% A. in vollkommen trockene Glasgefäße gehen nach dem Verbrennen von je 1 g Schwefel pro hl durchschnittlich 10 mg SO_2 in einen l Fl. über. Bei dem im Kellereibetriebe üblichen Einfüllen von Wein mittels Weinpumpe oder durch schaffelweises Eingießen in unmittelbar vorher mit Schwefelschnitten eingebrannte leere Fässer nehmen Weine mit 10—12 Vol.-% A. bei Verwendung von 1 g Schwefel auf den hl Faßraum im Durchschnitt 8,2 mg SO_2 pro l auf.

SO_2 tritt mit dem Aldehyd der Weine sehr rasch in Rk., und zwar wird in der 1. Stunde die relativ größte Menge aldehydschwefliger S. gebildet, während in der späteren Zeit die Rk. langsamer verläuft. Innerhalb 24 Stunden waren bei den Verss. im Jungwein nur 12,8 mg, im 3-jährigen Wein aber 32,7 mg im l aldehydschweflige S. gebildet. Analysen verschiedener Weine ergaben sehr verschiedene Mengen von aldehydschwefliger S. (24—108 mg), während für freie SO_2 nahezu in allen Weinen stets dieselben niederen Werte (2—4 mg pro l) gefunden wurden, die auch der von SO_2 freie, im Laboratorium vergorene Wein zeigte. Man kann daher weder behaupten, daß die sogenannte „freie“ SO_2 im Zustande der hydrolytischen Dissoziation enthalten sei, noch die Ggw. freier SO_2 überhaupt mit Sicherheit annehmen. Daher stellt eine Menge von 1—4 mg freier SO_2 , die man nach dem Titrationsverf. mittels Jod erhält, sehr zweifelhafte Werte dar, und kommt denselben eine praktische Bedeutung nicht zu. Man wird also bei der Beurteilung des Weines, besonders in Österreich, wo nur 8 mg pro l freier SO_2 zulässig sind, darauf Bedacht nehmen müssen.

Gewisse Bestandteile des Weinextraktes (vermutlich N-Verbb.) verbrauchen eine namhafte Menge Jod und zeigen dabei ein ähnliches Verhalten, wie es bei der Dissoziation der aldehydschwefligen S. beobachtet wird. Die Dissoziation wird durch diese Weinbestandteile verzögert. Jene kleinen Mengen oxydierbarer oder jodbindender Substanzen, die so häufig in Weinen mit oder ohne aldehydschwefliger S. durch direkte Jodtitrierung gefunden und leicht hin als „freie SO_2 “ berechnet werden, können nicht mit voller Sicherheit als „freie“ bzw. als „dissoziierte“ SO_2 angesehen werden; bei Begutachtung der Weine sollte dieser Umstand berücksichtigt werden.

Verschiedene Heferassen zeigen der SO_2 gegenüber ein verschiedenes Verhalten bezüglich der Mengen, die eine Steigerung oder Verzögerung der Gärung herbeiführen. Setzt man zu einem geschwefelten Most 1% eines mit kräftiger Reinhefe gärenden Mostes, so bewirken erst 80–100 mg SO_2 im l eine merkliche Verzögerung im Gärungsverlaufe. An Aldehyd gebundene SO_2 , entsprechend einem Gehalte von 100 mg SO_2 im l, besitzt bei dem gleichen Hefezusatz von 1% noch keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Gärung. 50–100 mg SO_2 pro l verzögern bei Umgärungen von Wein den Beginn der Gärung um einige Tage, wogegen die gleichen Mengen aldehydschwefliger S. ohne Einfluß auf den Gärverlauf sind, wenn der Zusatz von Reinsuchthefer im üblichen Ausmaße erfolgt. Kahmpilze (*Mycoderma vini*) erwiesen sich gegen aldehydschweflige S. sehr widerstandsfähig; auch gegen freie SO_2 war der Widerstand ein verhältnismäßig großer. Viel empfindlicher als Hefe und Kahmpilze gegen SO_2 sind Essigsäurebakterien. Letztere reagieren auch deutlich auf aldehydschweflige S.; aber selbst 100 mg dieser S. im l Wein vermögen das Wachstum von *Bacterum aceti* Hansen im Wein nicht zu verhindern, während 50 mg freier SO_2 , die selbst in größerer Zahl vorhandenen Essigsäurebakterien töten. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 1019–59. Dez. 1906. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. K. K. Höhere Lehranst. für Wein- u. Obstbau.)

PROSKAUER.

H. Beckurts, *Über Kakao und Schokolade*. Auf Veranlassung des Ausschusses der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker hat Vf. unter Berücksichtigung der Interessen der Hygiene, des konsumierenden Publikums, aber auch der berechtigten Interessen der Industrie neue Leitsätze für die Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade aufgestellt, welche der vorjährigen Versammlung der genannten Vereinigung in Nürnberg zur Kenntnisnahme und Beurteilung vorgelegt und mit ihrer Begründung in der Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. Heft 1 und 2 abgedruckt worden sind. Die Ausführungen des Vfs. zerfallen in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Der allgemeine Teil umfaßt die Begriffsbest. und Beurteilungsgrundsätze für Kakaomasse, Kakaopulver, Schokolade, Schokoladepulver, Kuvertüre, Speiseschokolade etc., sowie die Untersuchungsverf. zur Best. des Gehaltes an Fett, Zucker, Kakaoschalen, Xanthinbasen und zum Nachweis von Farbstoffen und sogenannten Fettsparern. Der spezielle Teil, die sogenannten Leitsätze, gliedern sich in 1. Vorbemerkungen, 2. Beimengungen und Verfälschungen, 3. Untersuchungsverf., 4. Anhaltspunkte zur Beurteilung. — Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. 244. 486–516. 15/11. 1906. Braunschweig. Pharm. Inst. der Technischen Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

R. O. Neumann, *Zur Kakaofrage*. Die Ausführungen richten sich gegen den Inhalt eines von der Kakao-Kompagnie REICHARDT in Wandsbeck an die deutschen Schokoladenfabrikanten gerichteten Flugblattes und Vorberichtes, der sich mit der Arbeit des Vfs.: „Über die Bewertung des Kakao als Nahrungsmittel“ (Arch. f. Hyg. 58. 1; Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 101; C. 1906. II. 1014) beschäftigt; die in dem Flugblatt angeführten Einwände sucht Vf. zu widerlegen. — Dann äußert sich Vf. zu einem in der Zeitschrift „Die Schokoladen- u. Zuckerwarenindustrie“ 1906. Nr. 9 erschienenen Artikel: „Gefährliche Freundschaft“, sowie gegen die in derselben Zeitschrift, Nr. 11, von Prof. MATTHES in Jena über seine Vers. geübte Kritik. Vf. besteht auf seinem Standpunkte, daß ein stark gepreßter Kakao objektiv ein minderes Präparat darstellt, als ein Kakao mit höherem Fettgehalt. Bei der Kakaostreitfrage ist nicht der wichtigste Punkt, ob ein Kakao etwas besser oder etwas schlechter ausgenutzt wird, sondern entscheidend ist die Forderung, daß ein Nahrungs- u. Genußmittel so vollwertig wie möglich dem Volke geboten wird.

Und dies ist ein Kakao mit einem hohen Fettgehalte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 599—606. 15/11. 1906. Heidelberg.)
PROSKAUER.

O. v. Czadek, *Über Gewährsmatta*. Vf. beschreibt vier geruch- u. geschmacklose Pulver als *Matta* für schwarzen u. weißen Pfeffer, Zimt u. Paprika bestimmt. Das Fälschungsmittel für *schwarzen Pfeffer* besteht aus gemahlenen Blatt-, Stengel- und Wurzelfragmenten von Moosen, Gräsern u. holzigen Gewächsen (Hypnum, Glumaceen u. Carices). Von anorganischen Bestandteilen sind neben Sand kohlensaurer Kalk u. etwas Kohle nachweisbar. Der Aschengehalt des Pulvers beträgt 35,48%; in verd. HCl unl. 19,18%. Die *Matta* für *weißen Pfeffer* besteht in der Hauptsache aus gemahlenen Steinobstkernen mit geringen Zusätzen obiger Fälschungsmittel. Für *Zimt* wird ein mit beträchtlichen Mengen von braunem Eisenoxyd versetztes Pulver von feingemahlenen Reisspelzen ausgegeben; Aschengehalt 32,42%, in verd. HCl unl. 24,48%. Die *Paprikamatta* ist Sandelholz ohne weiteren Zusatz; Asche 1,04%, in verd. HCl 0,30% unl. Der Nachweis dieser Fälschungsmittel gelingt u. Mkr. leicht. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 1067—68. Dez. 1906.) GETZ.

Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Zur Kenntnis der Böden des mittleren Buntsandsteins*. Vf. erörtert die bisherigen Kenntnisse über das genannte Gestein und sucht durch eingehende mechanische, mineralogische und chemische Analyse des Gesteins, der daraus entstandenen Verwitterungsstufen und von ungedüngten und gedüngten Böden des Buntsandsteins über den Verlauf der Verwitterung Aufschluß zu gewinnen. Einzelheiten s. Original. (Landw. Vers.-Stat. 65. 161—216. 8/11. 1906. Kaiserslautern. Kreis-Feld-Vers.-Stat.)
MACH.

C. v. Seelhorst, *Wasserverbrauch und Wasserverdunstung eines gebrachten Lehm- und Sandbodens* (cf. J. f. Landw. 53. 239. 260 u. 264; C. 1905. II. 693). Aus den Beobachtungen von 1905 geht hervor, daß die Menge der *Drainwässer* von der Größe der Ndd. und sodann von der Größe der Verdunstung abhängig ist, die wieder mit den Niederschlagsmengen, den Feuchtigkeitsverhältnissen des Bodens, der Temperatur und der Feuchtigkeit der Luft zusammenhängt. Sandboden gibt im allgemeinen mehr Drainwasser ab als Lehm Boden, auf welchem dagegen die Wasserverdunstung fast stets größer ist, was sich aus dem schwereren Eindringen des Regenwassers und der stärkeren Capillarität erklärt. (J. f. Landw. 54. 313—15. 20/11. 1906. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.)
MACH.

E. Fickendey, *Notiz über Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen und natürliche Tonböden*. Die Aufschlammung eines natürlichen Tonbodens bedarf zur Ausflockung viel größerer Konzentration von Alkalien und Alkalicarbonaten als eine Kaolinaufschlammung. Dies Verhalten ist auf die Schutzwirkg. der *Humussäuren* zurückzuführen, die bei der Behandlung des Bodens mit Alkalien und Alkalicarbonaten in Lag. gehen. Auch künstliche Humussäuren vermögen die Ausflockung, wenn auch nicht so stark, hintanzuhalten. Auch *Tannin* äußert deutliche Schutzwirkg., für die wie bei den Humussäuren eine negative Ladung Vorbedingung ist. Stärke ist ohne Einfluß. Die flockende Wirkg. reiner *Gelatine* ohne Elektrolytzusatz auf Kaolinaufschlammung nimmt mit steigender Konzentration der Gelatine bis zu einem Optimum zu, um darüber hinaus überhaupt aufzuhören. Bei Zusatz von Alkalien verschiebt sich das Maximum der Klärungsgeschwindigkeit nach der Seite der geringeren Gelatinekonzentration und wird außerdem undeutlicher. In saurer

Lsg. wandert das Optimum der Fällung nach der Seite der höheren Gelatinekonzentration und ist überhaupt weit schärfer ausgeprägt. Die Gelatine zeigte daher sowohl bei gleichsinniger wie bei entgegengesetzter Ladung Schutzwirkg.

Die gemachten Beobachtungen werfen auch neues Licht auf die Düngewirkg. des Kalkes (Ausfällung der Humussäuren durch CaO u. Entstehung von Fällungsgrk., welche die Ausflockung erheblich beschleunigen), sowie auf die bodenverschlechternde Wirkg. der *Chilesalpeter*düngung (vgl. KRÜGER: Landw. Jahrb. 34. 783; C. 1906. I. 72.)

Im Anschluß an die Abhandlung des Vfs. gibt B. Tollens einige Erläuterungen, die sich besonders auf die Ausdrücke Elektrolyt und Kolloid beziehen. (J. f. Landw. 54. 343—50. 20/11. 1906. Königsberg i. P.) MACH.

O. Reitmaier, *Erster Bericht über die Braugersten-Düngungsversuche von 1906*. Unter Mitwirkg. von F. Pilz. Ausgedehnte Felddüngungsvers. in Böhmen, Mähren, Schlesien und Niederösterreich, bei denen die Wirkg. einer einseitigen *Superphosphat*düngung geprüft werden sollte, haben ergeben: Die P_2O_5 -Düngung war nur in 43% aller Vers. rentabel. Sie äußerte auf den Proteingehalt der Ernteprodukt. keinen besonderen Einfluß. Ebenso wenig äußerte sich eine Abhängigkeit des Proteingehaltes vom Proteingehalt des Saatgutes. Bemerkenswert ist, daß mit dem N-Gehalt des Bodens sowohl die Häufigkeit als die Höhe des durch P_2O_5 erzielten Mehretrages stieg. Der N-Gehalt des Bodens war ohne Einfluß auf den Proteingehalt der Gerste. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 975—1002. Nov. 1906.) MACH.

A. Stutzer, *Versuche in Vegetationsgefäßen über die Wirkung von Kalkstickstoff*. Vergleichende Vers. mit Kalkstickstoff, Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammonium an Winterweizen und Senf als Nachfrucht haben erkennen lassen, daß der Kalkstickstoff in zufriedenstellender Weise gewirkt hat. (Landw. Vers.-Stat. 65. 275—82. 8/11. 1906.) MACH.

A. Stutzer, *Untersuchungen über die Wirkung des Woltersphosphats*. Topfvers. auf einem sandigen Lehm Boden, bei denen als Versuchspflanze Hanf mit Senf als Nachfrucht diente, haben ergeben, daß die Wirkg. des Woltersphosphats hinter der des Superphosphats nicht zurückblieb. (Landw. Vers.-Stat. 65. 283—84. 8/11. 1906.) MACH.

A. Stutzer, *Vegetationsversuche in kupferhaltigem Boden*. Starke Graswuchsschädigungen durch das W. eines Baches, in welchen jahrelang feiner Metallstaub aus einem Messingwerk geschlämmt war, veranlaßten Vegetationsvers. in einem Boden, dem auf je 10 kg 10, bzw. 1 g fein gepulvertes metallisches Cu oder 10, bzw. 1 g fein gepulvertes CuO zugesetzt wurde. Versuchspflanze war *Trifolium pannonicum*, in dem von WIEGMANN (Flora 1836. 21) ein relativ hoher Cu-Gehalt gefunden wurde. Eine Schädigung der Pflanzen trat nur in dem mit 10 g CuO versetzten Boden ein. Weder in den oberirdischen Teilen, noch in den Wurzeln der Pflanzen konnte Cu nachgewiesen werden. Der Schluß, daß größere Mengen metallischen Cu unschädlich sind, ist jedoch aus den vorliegenden Vers. nicht zu ziehen, da auch das metallische Cu früher oder später verändert wird. (Landw. Vers.-Stat. 65. 285—88. 8/11. 1906.) MACH.

D. Lienau und A. Stutzer, *Über den Einfluß der in den unteren Teilen der Halme von Hafer enthaltenen Mineralstoffe auf die Lagerung der Halme*. Durch Unters. der auf verschieden gedüngten Parzellen gezogenen Pflanzen sollte ermittelt werden, ob ein Zusammenhang zwischen der Düngung u. der Verdickung der Zellwandungen, bzw. dem Gehalt der Halme an Mineralbestandteilen u. Roh-

faser besteht. Als sicheres Ergebnis der Unters. ist hervorzuheben, daß die verschieden großen Mengen mineralischer Nährstoffe einen Einfluß auf die Verdickung der Zellwandungen ausgeübt haben: P_2O_5 als fördernder, K_2O , N u. CaO als hemmender Faktor. Zu starke Mengen von K_2O , N u. CaO können also für das Getreide durch Schwächung der Zellwandungen eine Veranlagung zum Lagern schaffen, die jedoch in der Regel nur in Verb. mit andern halmeschwächenden Ursachen Schaden verursachen wird. Weitere Einzelheiten s. Original. (Landw. Ver.-Stat. 65. 253—63. 8/11. 1906.)

MACH.

C. v. Seelhorst, *Über den Wasserverbrauch von Roggen, Gerste, Weizen und Kartoffeln*. (1. Mitteilung.) Wie früher für Hafer und Klee (J. f. Landw. 53. 239; C. 1905. II. 693) wurde der Verbrauch an W. bei den oben genannten Pflanzen ermittelt. Die zur Erzielung von 1 g Trockensubstanz nötige Menge W. berechnete sich bei Lehmboden für Weizen auf 333 g, für Roggen auf 375 g, für Kartoffeln auf 66,3 g, bei Sandboden für Roggen auf 446,5—501,2 g, für Gerste auf 454 g, für Kartoffeln auf 58,4—61,4 g. Der Wasserverbrauch geht mit der Höhe der Ernte deutlich parallel. (J. f. Landw. 54. 316—42. 20/11. 1906. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.)

MACH.

F. Barnstein und J. Volhard, *Über die Verdaulichkeit der Gerstengraupenabfälle*. Die an 2 Hammeln durchgeführten Ausnützungsvers. haben ergeben, daß die neben einem aus Baumwollsaatmehl und Wiesenheu bestehenden Grundfutter gereichten Abfälle: Futtermehl, Kleie und Schläbfall eine um so höhere Verdaulichkeit der Nährstoffe zeigen, je mehrreicher sie sind. Die Rohnnährstoffe der Gerste besitzen etwas höhere Verdauungskoeffizienten wie die des Roggens und Weizens (vgl. A. KÖHLEB, Landw. Ver.-Stat. 58. 415), was mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmt.

Vergleichende Best. der Trockensubstanz von Futtermitteln u. Kot im H-Strom u. im SOXHLETSchen Trockenschrank bei 100° ließen erkennen, daß das Trocknen im H-Strom bei Ausnützungsvers. nicht umgangen werden kann. (Landw. Ver.-Stat. 65. 221—36. 8/11. 1906. Möckern. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

Max Duré, *Der Einfluß der „Futterwürze Enzymol“ auf die Milchleistung der Kühe*. Die aus Hefe hergestellte Futterwürze enthält neben toten Hefezellen noch Weizen- u. Roggenkleie, Leguminosenkörner, phosphorsauren Kalk und Kochsalz. Bei abwechselnder Verarbeitung des Präparates an 2 aus je 3 Kühen bestehenden Gruppen wurde gefunden, daß das Enzymol fast bei allen Kühen auf die Milchleistung in geringem Grade herabmindernd wirkte, daß der Einfluß der Würze auf die verschiedenen Kühe ein individueller war, u. daß der Fettgehalt der Milch, die Futteraufnahme und die Gewichtszunahme der Tiere durch das Enzymol nicht beeinflusst wurde. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 1003—14. Nov. 1906. Wien. Hochschule f. Bodenkultur.)

MACH.

W. Völtz, *Bemerkungen zu der Arbeit von Th. Pfeiffer, W. Schneider und A. Hepner: Über den Einfluß des Asparagins auf die Erzeugung der Milch und ihrer Bestandteile*. (cf. Mitt. d. Landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau 3. 747; C. 1906. II. 1625.) Vf. bemängelt an der zitierten Arbeit, daß die Schlußfolgerungen auf Grund der Lebendgewichtsveränderungen gezogen sind, welche der unsicherste Maßstab für die Bewertung eines Körpers als Nährstoff sind, ferner, daß bei den einzelnen Perioden die durch die Milch mehr, bzw. weniger abgesonderten Wassermengen nicht berücksichtigt, und daß auch die diuretische Wrkg. des Asparagins

außer Acht gelassen wurde. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 549—52. 17/11. [20/10.] 1906. Berlin.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. G. Levi, *Über das Drehungsvermögen des Quarzes bei der Temperatur der flüssigen Luft*. PANICHI ist zu anderen Resultaten gekommen als der Vf., der 1901 einige Verss. anstellte, aus denen man nur schließen konnte, daß die Drehung des Quarzes zwischen $+12$ und -180° fast dieselbe bleibt und auch durch plötzliche Abkühlung nicht geändert wird. Doch waren die Verss. nur orientierender Natur, so daß der sehr kleine, von PANICHI bestimmte Temperaturkoeffizient der sicherere ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 492—93. 21/10. 1906.)

W. A. ROTH-Greifswald.

P. D. Quensel, *Zur Bildung von Quarz und Tridymit in Silicateschmelzen*. (Fortsetzung von Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 657; C. 1906. II. 1864.) Durch Verss. ergab sich, daß die absolute Menge der Mineralisatoren für die B. von Quarz oder Tridymit keine entscheidende Rolle spielt. Die Mischung Oligoklas-Quarz gibt unter 1000° immer Quarz, ganz gleich, ob viel oder wenig WO_3 zugesetzt wird. Amorphe SiO_2 mit so viel Na_2WO_3 , als zum Erhalten des Schmelzflusses notwendig ist, gibt über 1000° unfehlbar Tridymit, bei niedrigerer Temperatur Glas. Zur primären Quarzbildung scheint ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Kieselsäure u. Alkalien erforderlich zu sein, zu der von Tridymit aber das Fehlen von die chemischen Rkk. beeinflussenden anderen Verbb. Der F. des Tridymit wurde zu ca. 1560° , die Grenze seines Stabilitätsfeldes gegen das des Quarzes zu 900° bestimmt. In einem VAN'T HOFFschen Röhrapp. aus gewöhnlichem Glas wurden bei der Best. der Löslichkeit von Eisenglanz in reinem W. bei 90° nach 8 Tagen abgerundete, bis 5 mm große Quarzkörner erhalten, deren Ausscheidung wahrscheinlich durch die Ggw. des Eisenoxyds begünstigt wurde. Vf. hält bis zu 200° die Hydroxyde für die eigentlich stabile Form, neben denen zugleich Quarz existiert, bis 400° herrscht dann der letztere, bis 1000 neben diesem der Tridymit und über 1000° der Tridymit allein. Der in der Natur vorkommende Tridymit dürfte meist sekundär aus wss. Leg. bei ziemlich hoher Temperatur auskristallisiert sein. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 728—37. 1/12. 1906. Graz.) HAZARD.

Edward Stanhope Kitchen und William George Winterson. „*Malacon*“, ein argon- und heliumhaltiges Zirkonsilicat. Das bei Hitteroe und Arendal in Norwegen gefundene Mineral ist radioaktiv und gibt beim Erhitzen ein Gemisch von Helium und Argon ab. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat gaben 100 g Mineral 0,06530 g CO_2 , 0,00005 g Wasserstoff, 0,00042 g Stickstoff, 0,00504 g Argon und 0,00017 g Helium. Da es das einzige Mineral ist, das Argon liefert, wurde eine genaue Analyse ausgeführt, um zu sehen, ob dies auf die Ggw. eines unbekannten oder ungewöhnlichen Bestandteiles zurückzuführen ist. Die Analyse ergab:

ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	U ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃ etc.	H ₂ O	Summa
67,78	22,53	4,93	0,70	0,41	0,33		0,09	1,84	98,57

Die Analyse führt zu der Formel $3ZrO_2 : 2SiO_2$. Die Identität des Zirkoniums wurde nachgewiesen. Das Mineral ist schwach radioaktiv, aber die Radioaktivität ist beträchtlich höher, als der Menge des vorhandenen Urans entspricht, jedoch ist die Emanation noch nicht mit Radiumemanation identifiziert worden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 251. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1568—75. Nov. 1906. London. Univ. College. Chem. Lab.) POSENER.

Alfred Himmelbauer, *Über Lievrit und die Datolithgruppe. (Fünfte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren.* Im Anschluß an die Arbeiten von TSCHERMAK (Z. f. physik. Ch. 53, 349; Stzgeber. Akad. Wiss. Wien 113. 1—20; C. 1905. II. 1408; 1906. I. 587) und HILLEBRAND (Stzgeber. Akad. Wiss. Wien 115. 697; C. 1906. II. 552) untersuchte Vf. die obengenannten Mineralien. *Lievrit*, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{FeFeCaH}_2$, von Elba zersetzt sich in verd. HCl ziemlich rasch und u. liefert eine flockige Säure, welche beim Verdunstenlassen bei 24,06, in einem anderen Falle bei 22,79% H_2O einen Knickpunkt aufweist, als Metakieselsäure, SiO_2H_2 , aufgefäßt wird und sich mit Methylenblau dunkel berlinerblau färbt. — *Datolith*, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Ca}_2\text{B}_2\text{H}_2$, von Bergenhill lieferte mit verd. HCl ziemlich rasch eine flockige Kieselsäure, die beim Trocknen von einem Knickpunkt an luftbeständig ist und dann als Glühverlust 13,10% H_2O ergibt. Bei Material von Toggiana betrug der Glühverlust 13,47%. Eine vollkommen getrocknete Datolithsäure gab nach 2 Monate langem Stehen einen Gewichtsverlust von 12,67%, mit Methylenblau färbt sie sich hell berlinerblau; hat D. 2,197 und auf Grund des Wassergehaltes die Formel $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$, der 12,98% H_2O entsprechen. Die beiden Si scheinen darin einfach gebunden zu sein, so daß der Datolith ein Borosilikat ist. Die Säure $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ wird als *Datolithsäure* bezeichnet. — *Gadolinit*, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{Be}_2\text{Fe}$, gab erst nach 2—3 Wochen mit HCl eine feinflockige Säure, welche sich vom Wassergehalt von 14,80, bzw. 14,22% an als gut luftbeständig erwies, durch Methylenblau dunkler gefärbt wurde als die Datolithsäure, mit letzterer im übrigen aber übereinstimmte, so daß wahrscheinlich der ganzen Datolithgruppe die Säure $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ zugrunde liegt. (Stzgeber. Akad. Wiss. Wien 115. 1177—88. [12/7. 1906.*]) ETZOLD.

Dorothea Foggy, *Serpentin, Meerschaum und Gymnit. (Sechste Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren.)* (Vgl. auch vorstehendes Ref.) Aus den 3 Mineralien wurde nach dem von TSCHERMAK (Z. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408) angegebenen Verf. die S. dargestellt u. deren Zus. bestimmt. *Serpentin*. Das die Form des Olivins häufig noch gut zeigende Material von Snarum mit D²⁰ 2,194 und der Formel $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_2\text{H}_2$ zersetzte sich in verd. HCl nur sehr langsam. Die abgeschiedene Kieselsäure färbte sich mit Methylenblau heller als die Metakieselsäure und hat auf Grund der Wägungen beim Verdunstenlassen des mechanisch beigemengten W. 24,32% Wassergehalt. Wenn TSCHERMAK u. HILLEBRAND nur 22,70, bzw. 23,02% W. für die S. gefunden haben, so ist das erklärlich, da das jetzt untersuchte Material Chrysotil enthält, dessen S. wasserreicher (27,16%) ist. Der Serpentin ist nach alledem ein saures Salz der S. $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ mit der Formel $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{MgOH})_2\text{H}_2$. — *Meerschaum* aus Kleinasien besaß nach der Analyse die Formel $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_2\text{H}_2$ oder $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und lieferte mit verd. HCl rasch eine feinflockige, nicht gelatinöse S. mit 21,17 oder in einem anderen Falle 20,23% W. Dieser Wassergehalt ist etwas geringer als der der Metakieselsäure, danach, sowie nach der Berlinerblaufärbung mit Methylenblau und der gelatinefreien Beschaffenheit schließt Vf. auf eine höhere Zus. dieser S., nämlich auf $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$. Dieselbe scheint der von TSCHERMAK dargestellten Pektolithsäure isomer zu sein und wird *Sepiolithsäure* genannt. An einem Konstitutionsschema wird gezeigt, daß die Umwandlung des Serpentin im Meerschaum durch Austritt von $\text{SiO}_2(\text{MgOH})_2$ und Umlagerung der Hydroxyle erfolgt. — *Gymnit* von Predazzo scheint keine bestimmte Zus. zu haben, Vf. fand $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_2\text{H}_{10}$, andere $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_2\text{H}_{10}$ oder $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_2\text{H}_{11}$. Die über 1 Monat dauernde Einw. von verd. HCl lieferte eine feinpulverige S. mit 30,54 oder in einem anderen Falle 31,93% W. Dem entspricht eine S. $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$, herleitbar durch Austritt von H_2O aus Orthokieselsäure nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$. Da der Gymnit augenscheinlich keine einheitliche Verb. darstellt, ist die Existenz jener S. nicht wahrscheinlich und eher an

eine höher zusammengesetzte S. zu denken, wie z. B. die S. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit Orthokieselsäure, $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7$, das geforderte Verhältnis $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ gibt. Der Gymnit ist dann ein schwankendes Gemenge von 2 Silicaten. Die aus dem Gymnit hergestellte S. läßt bei 20,38% W. einen zweiten Knickpunkt bei der Wasserabgabe erkennen, die bei demselben sich ergebenden Zahlen entsprechen ungefähr $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Unter Abspaltung von W. entstehen also luftbeständigere SS., z. B. aus $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ vielleicht $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7$, welche S. TSCHERMAK beim Trocknen der Pektolithsäure erhielt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 115. 1081—94. [12/7. 1906.*] Sep. v. Vf.) ETZOLD.

C. Elschner, *Über das Vorkommen von Silicatedelsteinen und anderen selteneren Mineralien auf den Hawaiischen Inseln.* Die grünen, eisenreichen Olivine der hawaiischen Laven haben sich als nicht schleifwürdig erwiesen, da sie häufig opak sind, bald matt werden und zumeist aus mehreren kleinen Individuen bestehen. Eine Ausnahme macht nur die vom Vf. als „*Hawaiiit*“ bezeichnete Varietät. Dieselbe bildet Individuen von $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{4}$ Karat Rohgewicht, ist wesentlich heller grün als der Eisenolivin, absol. klar u. stark glänzend, enthält oft nur wenige % Eisenoxydul, besitzt Härte 6, D. 3,1 und bildet Krystallklumpen, Überzüge der Lava oder isolierte MM. Sonst finden sich noch Granat, Rubin u. titansaures Eisen als metallähnliches, stark glänzendes, tiefschwarzes Mineral mit Härte 6 und etwa 25% TiO_2 . (Chem.-Ztg. 30. 1119. [10/11. 1906.*] Honolulu.) ETZOLD.

Aschoff, *Über die Radioaktivität der Heilquellen.* Nach allgemeinen Bemerkungen über die Natur und die Erforschung der Radioaktivität, über ihre Beziehungen zur Heilkraft der Thermalquellen geht der Vf. auf die Erforschung der Kreuznacher Thermalwässer ein. Er arbeitet nach MACHE-MEYER (Kreislauf einer abgemessenen Menge Luft durch das Quellwasser und das Elektroskop; Korrektur für die im W. zurückbleibende Emanation). Die Kreuznacher Soole V (1,246% Salz, Temperatur 24°) besitzt einen starken Emanationsgehalt, es liegt keine reine Ra-Emanation vor. Nach dem Abfiltrieren des Sinters ist die Aktivität stark geschwächt, nimmt aber wieder zu. Daraus folgt, daß sowohl der Sinter, wie auch das W. selbst aktive Stoffe enthalten. Die l. aktive Substanz scheint hauptsächlich Aktinium zu sein. Auch die Kreuznacher Mutterlauge (D. 1,30—1,33) ist aktiv, und zwar scheint Aktiniumaktivität vorzuliegen. Das sich aus der Mutterlauge abscheidende, unreine Badesalz ist ebenfalls aktiv, doch fällt die Kurve weniger steil als bei der Mutterlauge selbst. Stark aktiv ist der Quellsinter (meist eisenhaltiges CaCO_3). Die induzierte Aktivität sinkt langsamer ab als die des Ra; auch nach Isolation des Ba-Salzes stimmen die Kurven noch nicht überein. Es kann aus dem Sinter in kleinen Mengen eine Substanz isoliert werden, die die Abklingkurve der Thoraktivitäten zeigt und wohl Edelerden enthält. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 401—8. 15/11. [24/9.*] 1906. Kreuznach-Dessau.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. R. Koch, *Über die Radioaktivität einiger Mineralquellen Württembergs.* Der Vf. arbeitet nach ENGLER-SIEVEKING; 1 l W. wird verwendet. Am stärksten ist der Göppinger Sauerbrunnen (Strom in 10^3 ESE. 3.1), recht stark die Mergentheimer Karlsquelle (2.4×10^{-3} ESE.), die Wildbader Quelle (1.85×10^{-3} ESE.), die Niedernauer Stahlquelle (1.4×10^{-3} ESE.). Der Eyachsprudel ist relativ schwach (0.5×10^{-3} ESE.). Die stärksten Quellen in Baden-Baden und Gastein geben 100 — 150×10^{-3} ESE.). Die Radioaktivität scheint in allen Fällen der Ggw. von Ra zuzuschreiben zu sein. Die heilkräftigen Quellen in Württemberg sind alle mehr oder weniger radioaktiv, stärker als die anderen Quellen. (Physikalische Ztschr. 7. 806—7. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 446—48. 30/10. [19/9.*] 1906. Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

José Casares, *Berichtigung zu N. Sahlbom und F. Willy Hinrichsen: Notiz über die Radioaktivität der Aachener Thermalquellen.* (Cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2809; C. 1906. II. 1458.) SAHLBOM und HINRICHSSEN haben aus einer Arbeit des Vfs. (Z. f. anal. Ch. 44. 729; C. 1906. I. 392) entnommen, daß die Fluormenge in einem Quellwasser der Schwefelmenge proportional sein soll. Vf. hat an kein gesetzmäßiges Verhältnis zwischen den Mengen beider Elemente gedacht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3783. 10/11. [26/10.] 1906. Madrid. Lab. de Anal. Quim. d. I. Fac. de Farmac.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Charitschkow, *Über die künstliche Naphtha.* Der Vf. stellte ein Kohlenwasserstoffgemisch nach SABATIER und SENDERENS dar, indem er Acetylen und Wasserstoff über Nickelspäne bei 300° leitete und das gewonnene Prod. mit der natürlichen Naphtha verglich. Es wurde im Kondensationsgefäß eine schwarze Fl. vom D²⁰ 0,929 erhalten; in der Röhre sammelte sich eine dichte, teerartige M. an. Das Kondensat zeigt ein den Zersetzungsprodd. der Naphtha vollkommen ähnliches Verhalten und enthält 9,96% H und 83,27% C; der Rest besteht aus O, dessen Anwesenheit durch nachherige Oxydation der ungesättigten Verbb. des Kondensats zu erklären ist. Bei der fraktionierten Dest. dieser künstlichen Naphtha erhält man folgende Resultate:

1. Fraktion bis 150°	beträgt 5,0 %;	D ²⁰ 0,825;
2. „ von 150—200°	„ 14,5 „;	„ 0,835;
3. „ „ 200—270°	„ 29,25 „;	„ 0,865;
Der Rückstand beträgt	50,75 „;	„ 1,009.

Der Rückstand zeigt nach Farbe und Geruch große Ähnlichkeit mit den Destillationsrückständen der Naphtha. — Die Fraktionen 1 u. 2 wurden mit H₂SO₄ entfärbt und in Ä. gelöst; sie waren optisch inaktiv. — Alle Fraktionen entfärbten alkalisches Permanganat, absorbierten Brom und zeigten auch sonst das Verhalten von ungesättigten KW-stoffen. Sie absorbieren den Luftsauerstoff. Mit den Zersetzungsprodd. der Naphtha weisen sie große Ähnlichkeit auf. Um diesen Umstand aufzuklären, hat Vf. die Säure- und Jodzahl der Naphthazersetzungsprodd. (I.) und der künstlichen Naphtha (II.) ermittelt:

	Jodzahl v. I.	Jodzahl v. II.	Säuresahl v. I.	Säuresahl v. II.
Fraktion bis 150°	129	237	0,5	14,05
„ 150—200°	112	189	1,8	2,81
„ 200—270°	66	124	1,5	6,1

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 878—80. 1/12. 1906. Grosny. Lab. d. Wladikawk-Eisenb.) LUTZ.

K. Charitschkow, *Anzeichen von Polymerisation in den Produkten der Kontaktreaktion von Sabatier und Senderens (der künstlichen Naphtha).* (Vgl. vorstehende Abhandlung.) In den einzelnen Fraktionen der künstlichen Naphtha nimmt der Sauerstoffgehalt mit der Steigerung des Siedepunktes ab; im Rückstand ist er ganz gering, wie des Vfs. Vers. zeigen. Der Zerfall der künstlichen Naphtha in einzelne Fraktionen, ihre Zus. aus KW-stoffen, welche denjenigen der Naphtharückstände sehr ähnlich sind, weisen darauf hin, daß bei der Synthese dieses Kohlenwasserstoffgemenges die mannigfaltigsten Rkk. der Kondensation u. Polymerisation statthaben. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 880—81. 1/12. [5/5.] 1906. Grosny. Lab. d. Wladikawk-Eisenbahn.) LUTZ.

K. Charitsochkow, *Über die Analyse des Wassers aus den Bohrlöchern des Grosnyischen Bezirkes*. Das Studium der Zus. des Salzwassers, welches die Naphtha begleitet, hat großen Wert für die Theorie der Naphthabildung. Dieses W. weist zumeist hohe Konzentration und viele dem Meerwasser ähnliche Bestandteile auf. In anderen Fällen zeigt es große Ähnlichkeit mit den Wässern der Mineralquellen. Am besten kennt man die Zus. der Wässer aus den Naphthabesirken von Westeuropa und Amerika. Aus dem Bezirk von Baku besitzen wir nur vereinzelte Daten. In der gegenwärtigen Arbeit werden 6 Analysen der Wässer des Grosnyischen Naphthabesirkes geliefert. Dieselben zeichnen sich durch einen Gehalt an *Ammoniak*, *Methylamin* und anderen *Aminen* aus. Von den Bakuschen Wässern unterscheiden sie sich durch ihren geringen Salzgehalt und ihre Ähnlichkeit mit alkalischen Mineralwässern.

	D ²¹ .	Trockenrück- stand von 1 l	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S	K ₂ S	MgSO ₄	CaSO ₄
1.	1,0035	3,45	0,2510	1,0895	0,1176	0,001	0,0576	0,0257
2.	1,0082	1,783	0,5263	0,7946	—	0,0003	—	—
3.	1,0035	1,4096	0,3208	1,0921	—	—	—	—
4.	1,0047	2,3544	0,9064	0,1688	0,0388	—	—	—
5.	1,0082	5,708	0,2599	3,5107	—	—	—	—
6.	1,0074	5,508	1,8771	2,7523	—	—	—	—

	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	KCl	Na ₂ SO ₄	Sulfate v. NH ₃ u. Aminen
1.	—	—	—	—	—	—	—	0,0576
2.	0,00253	0,125	0,038	Spuren	—	—	—	—
3.	—	—	0,0196	—	—	—	0,1883	—
4.	—	—	0,0358	—	—	—	0,2036	—
5.	—	—	0,0162	—	0,0051	0,0025	1,2073	—
6.	—	—	0,1786	—	0,001	—	0,0632	—

	Carbonate v. NH ₃ u. Aminen	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Org. Subst.	Unl. org. SS.	Glühverlust.
1.	—	0,282	0,016	0,039	—	—
2.	0,0027	0,125	0,0024	0,33	0,043	—
3.	0,0175	—	—	—	0,0064	0,1060
4.	0,0131	—	—	—	0,0736	1,0242
5.	0,0168	0,0108	—	—	0,3	0,1560
6.	0,004	0,0106	—	—	—	0,6208

Das Wasser 1 hat eine Temperatur von 60° und stammt aus einer Tiefe von 191 Sassen 1 Fuß. 2 stammt aus einer Tiefe von 148 Sassen, 3 — 481 Fuß, 4 — 240 Sassen, 5 — 148 Sassen, 6 — 330 Sassen. — Alle Wässer weisen alkal. Rk. auf. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 881—83. 1/12. 1906. Grosny. Lab. d. Wladikawk-Eisenbahn.) LUTZ.

W. P. Jorissen, *Etwas über Quellwassergas*. Bei einer Brunnenbohrung in der Nähe von Helder wurde ein Gas folgender Zus. aufgefangen: 2,8% CO₂ (u. H₂S), 0,4% O₂, 77,1% CH₄ u. 19,7% N₂. Schwere KW-stoffe, CO und H₂ schienen abwesend zu sein. Es stimmt das überein mit der Auffassung von SÖHNGEN (Das Entstehen und Verschwinden von H₂ und CH₄ unter dem Einfluß des organischen Lebens. Dissertation Delft 1906), wonach sich der H₂ überall da infolge von Gärungsprozessen entwickelt, wo in den Gewässern Kohlehydrate und Eiweiß vorkommen, wogegen sich das CH₄ im Schlamm des Bodens der Flüsse, der Moore,

des Meeres und der Gräben und nicht im W. selbst entwickelt. Das W. des Brunnens enthielt pro 1 984,0 mg bei 110–120° getrockneten Rückstand, 254,4 mg Cl, 3,8 mg abdestillierbaren Ammoniak, 0,24 mg Albuminoidammoniak, 1,0 mg HNO_3 , 0,02 mg HNO_3 u. verbrauchte 20,3 mg KMnO_4 . Fe-Oxyde waren nicht aufzufinden, die Härte entsprach 10,4 deutschen Graden. (Chemisch Weekblad 3. 764–67. 8/12. [Nov.] 1906. Helder.)

LEIMBACH.

Walter Noel Hartley, *Beschreibung und spektrographische Analyse eines Meteorsteins*. Der betreffende steinige Meteorit wurde 1897 im Kangrat al im nördlichen Punjab fallen gesehen. Er besteht aus einer krystallinisch-steinigen Grundmasse, in der silbrig-metallische Partikel von 0,5–1 mm Durchmesser zerstreut sind. Die Hauptbestandteile des metallischen Teiles sind Fe, Ni, Co und Cr, mit kleinen Mengen Cu, Ag, Pb und Ga. Mn, Ca, K und Na sind in sehr geringer Menge vorhanden. Die Silicate enthalten neben Kieselsäure hauptsächlich Ca und Mg, in kleinen Mengen auch Fe, Ni, Cr, Sr, Pb, Ag, Mn, K u. Na. (Proceedings Chem. Soc. 22. 251. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1566–68. Nov. 1906. Dublin. Royal College of Science.)

POSNER.

Albert Brun, *Untersuchungen über den Vulkanismus. (II. Teil)*. Vf. konnte die Arch. Sc. phys. nat. Genève 19. 439–50. 589–606; C. 1905. II. 649 gewonnenen Anschauungen durch die Unters. des jüngsten Vesuvausbruches erweitern und erhärten. Er wies in den Fumarolen Salmiak nach, analysierte ihn u. konnte durch Erhitzen desselben mit Vesuvasche oder Lavafragmenten im geschlossenen Rohr Explosionen, entsprechend denen tätiger Vulkane, erzeugen. Die bei diesen Explosionen herausgeschleuderten Prodd. waren um so saurer, je größer die Hitze u. je reichlicher der Salmiak, also je stärker die Ladung war. Entsprechend waren auch beim Vesuv die ersten Auswurfsprodd. saurer als die später geförderten. Durch zahlreiche Analysen von Laven und Aschen verschiedener Vulkane stellt sich heraus, daß die dem Krater, den Fumarolen und den wieder erhitzten Auswurfsprodd. entweichenden Gase stets die gleichen sind, und daß NH_3 u. NH_4Cl aus der Tiefe stammen. Eine ganze Reihe von Beweisen werden dafür angeführt, daß Wasserdampf keinen Anteil an dem Ausbruche eines Vulkans hat, hier sei bloß darauf hingewiesen, daß die samt und sonders stark hygroskopischen Chlorküre etc., welche die Kraterwände überkrusten, sich nicht halten könnten, wenn Wasserdampf ausgestoßen würde. Die vulkanischen Erscheinungen vollziehen sich so, daß das W. eine vollkommen nebensächliche Rolle spielt. (Arch. Sc. phys. nat. Genève 22. 425–48. [15/11. 1906.]* Genf.)

HAZARD.

R. Nasini und M. G. Levi, *Die Radioaktivität einiger vulkanischer Produkte des letzten Vesuvausbruches (April 1906); Vergleich mit der Radioaktivität älterer Materialien*. Die Vff. finden, daß die Aschen und die Lapilli schwach aktiv sind, die Laven aber gar nicht oder nur in äußerst geringem, kaum meßbarem Maße. Zu einem etwas anderen Resultat war BECKER gekommen (Ann. der Physik [4] 20. 634; C. 1906. II. 457). Für Ätnalaven hat man sehr kleine Werte gefunden; doch liegen Serienunters. noch für keine Lavaarten vor. Die Vff. untersuchen die Prodd. der letzten und früherer Eruptionen in Mengen von 125 g mittels eines ELSTER u. GEITELschen Elektroskopes (Kapazität 14.5 cm). 5 g metallisches Uran geben einen Sättigungsstrom von 1880×10^{-15} Amp., der kleinste, sicher bestimmbare Strom hat eine Stärke von 5×10^{-15} Amp. Sand, der zwischen dem 3. und 21. April 1906 gefallen ist, gibt Ströme von $33-9 \times 10^{-15}$ Amp.; der mittlere Wert ist ca. 24. Die ausgeworfenen Blöcke sind inaktiv. Sand u. Lava von 1872 ist aktiv (Sättigungsstrom 10–20), ebenso die Lava anderer Ausbrüche von 1631

bis 1868 (15—23), während Lava aus den neunziger Jahren wesentlich kleinere Zahlen gibt (0—19; im Mittel 7). Noch ältere Prodd. vom Monte Somma sind wesentlich stärker (9—51; im Mittel 21); ein tuffähnliches, bei Herkulanum ausgegrabenes Konglomerat gibt sogar einen Sättigungsstrom von 78×10^{-15} Amp. Die jungen Auswürflinge sollen in Jahresabständen weiteruntersucht werden, um zu konstatieren, ob die Laven mit der Zeit aktiver werden, oder ob die stärkere Radioaktivität der älteren Prodd. einen anderen Grund hat als ein Reifen. Von vornherein ist ein ausschließlicher Einfluß der Zeit unwahrscheinlich; die chemische Zus. spielt sicher wesentlich mit. Die neuesten Laven haben während des ganzen Ausbruches ihre Zus. kaum geändert, die Laven von 1831 und 1872 sind vom selben Typus. Es sind also beim letzten Ausbruch hauptsächlich alte Schichten losgebrochen und herausgeschleudert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 391—97. 7/10. 1906. Padua. Inst. für allgemeine Chemie an der Univ.

W. A. ROTH-Greifswald.

Ferruccio Zambonini, *Über Bleiglanz als Fumarolenprodukt der jüngsten Vesuverruption*. Vf. hat der Accademia dei Lincei in Rom am 18/8. 1906 eine Arbeit überreicht, in der er die Ggw. von Bleiglanz unter den jüngsten Fumarolenprodd. des Vesuvs in ganz ähnlicher Weise bespricht, wie es LACROIX (S. 61) tut (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 235; C. 1906. II. 1353). In gleicher Weise hat er am 10. November vor der Neapler Akademie Realgar, Anglesit, Pyrit, Schwefel, Pseudocotunnit, Metavoltin, Hornblende, Sodalith, Mikrosommit erwähnt. Vom Thernonatrium und Trona ließ sich nicht nachweisen, ob sie von der jüngsten Eruption herrühren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 921—22. [3/12. 1906.*]) HAZARD.

Jean Chautard, *Die vulkanischen Gesteine der Halbinsel des Cap Verde (Senegal)*. Jung cretaceischen Alters sind Trachyt (ähnlich dem des Ziegenberges), Limburgite u. Pyroxenolithe. Jünger als das Eocän, aber älter als das Pliocän ist ein Vulkanbau, der aus Tuffen mit Basaltbomben, Basaltströmen und andesitischer Kraterausfüllung besteht. Der Trachyt, drei Basaltarten und der Andesit wurden von PISANI analysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 919—21. [3/12. 1906.*])

HAZARD.

Analytische Chemie.

L. Rosenthaler und F. Türk, *Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlensorten*. Studiert wurde die adsorbierende Wrkg. von Tier-, Fleisch-, Pflanzenblut-, Blut-, Linden- u. Schwammkohle auf Kodein, Coffein, Salicin, Pikrotoxin, Gallusgerbsäure, Gallussäure, Oxalsäure, Kaliumoxalat, Indigo u. Dextrose in Ggw. verschiedener Lösungsmittel und unter Bedingungen, wie sie zur Entfärbung gewöhnlich eingehalten werden. Bestimmt wurde ferner der Aschegehalt der Kohlensorten und die Menge Substanz, welche jede Kohlensorte unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen an das Lösungsmittel abgab. Die Resultate der angestellten Verss., welche in zahlreichen Tabellen zusammengestellt worden sind, führten zu nachstehenden Schlußfolgerungen.

1. Die von den Vf. benutzten Kohlensorten zerfallen bezüglich ihres Adsorptionsvermögens in 2 Gruppen, in eine stark und eine wenig oder gar nicht adsorbierende. In die erste gehören Tier-, Fleisch- und Pflanzenblutkohle, in die zweite Blut-, Linden- und Schwammkohle. Am stärksten adsorbiert die Tierkohle, etwas weniger die Fleischkohle, beträchtlich weniger die Pflanzenblutkohle. — 2. Die Adsorption ist für eine und dieselbe Kohle abhängig von dem Lösungsmittel der zu adsorbierenden Substanz. Sie ist am stärksten für die wss. Lsg., geringer für A., Holzgeist, Essigester, Aceton, am geringsten für Chlf. — 3. Die Geschwindig-

keit, mit der die Adsorption vor sich geht, ist abhängig von den Umständen, welche die Größe der Adsorption nach 1 u. 2. beeinflussen. Sie ist demgemäß am größten für Tierkohle u. die wss. Lsg., sie ist dagegen wenig abhängig von der Temperatur. — 4. Aus konz. Lsgg. wird relativ weniger adsorbiert, als aus verd. — 5. Alle Umstände, welche die Adsorption begünstigen, wirken in demselben Maße hindernd, wenn man versucht, die adsorbierten Substanzen wieder in Lsg. zu bringen. — 6. Das Entfärbungsvermögen der Kohlen ist abhängig von ihrem Adsorptionsvermögen.

Für die Anwendung der Kohlen als Entfärbungsmittel ergibt sich folgendes. — 1. Die Kohlen müssen vor ihrer Verwendung sorgfältig gereinigt werden, und zwar entweder durch wiederholtes Auskochen mit dem zu benutzenden Lösungsmittel oder durch Ausglühen und darauffolgendes Auswaschen mit SS. u. W. — 2. Man wende möglichst wenig Kohle an. — 3. Zur Erzielung einer Entfärbung ist es nicht notwendig, die zu entfärbende Fl. mit Kohle zusammen zu erwärmen; es genügt, mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. — 4. Die Entfärbung ist am besten nicht in wss. Lsg. vorzunehmen, weil in dieser die Verluste am größten sind. Die Lsg. sei möglichst konz. — 5. Leicht oxydable Stoffe sollen nicht mit Tierkohle entfärbt werden, weil sie dadurch gleichzeitig teilweise oxydiert werden können. — 6. Tierkohle und Fleischkohle lassen sich zu einer einfachen Coffein-Bestimmungsmethode verwenden. — 7. Bei quantitativen Bestat., z. B. der des Zuckers in Wein und anderen Fl., darf eine Entfärbung mit Kohle nicht stattfinden, außer wenn nachgewiesen ist, daß eine Adsorption der zu bestimmenden Substanz unter den Versuchsbedingungen nicht stattfindet. (Arch. der Pharm. 244. 517—34. 15/11. 1906. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlenarten. Bemerkungen zur vorhergehenden Abhandlung.* Vf. erörtert die Frage, warum die Kohle gerade für färbende Substanzen ein besonders hohes Adsorptionsvermögen besitzt, warum sie manchmal als Entfärbungsmittel völlig versagt, und warum das Adsorptionsvermögen der Kohlen gegenüber den verschiedenartigen organ. Körpern ein sehr verschiedenes ist. Zur Erklärung dieser Erscheinungen weist Vf. auf den Zusammenhang hin, der zwischen dem Mol.-Gew. der Körper u. ihrer Adsorbierbarkeit besteht. Je größer das Mol.-Gew. ist, desto mehr wird in der Regel adsorbiert. Die Befreiung einer Substanz von einem sie begleitenden, färbenden Körper wird demgemäß um so leichter eintreten, je größer das Mol.-Gew. des färbenden, je kleiner dasjenige des zu entfärbenden Körpers ist. Da jedoch nur ein Teil der in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Resultate auf eine strenge Proportionalität zwischen der Adsorbierbarkeit der Körper und ihrem Mol.-Gew. hinweist, so muß es vorläufig unentschieden bleiben, ob die in Frage stehenden Beziehungen nur für nahe verwandte Körper gelten, oder ob an Stelle des Mol.-Gew. nicht eine davon abhängige Größe (Molekularvolumen) in die Rechnung eingeführt werden muß. (Arch. der Pharm. 244. 535—36. 15/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

Josef Adorján, *Ein neuer Apparat zur raschen und genauen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* Der App. ist aus der Grundform der neueren GOTTLIEB-schen Röhren hervorgegangen. Der Glasstöpsel des Schüttelrohres ist hier in ein 10 ccm Fl. fassendes Gefäßchen umgewandelt. Dasselbe kann aus dem Schüttelrohr genommen und umgewendet zum Abwiegen einer abgemessenen Milchmenge (10 ccm) auf die Wagschale gestellt werden. Die unter luftdichtem Verschuß (Abdecken des abgeschliffenen Glasrandes mittels einer Glasplatte) abgewogene Milch bringt man in das Schüttelrohr, läßt die Milch in das Rohr abfließen, setzt die milchlösenden u. fettsammelnden Agensen zu, trennt durch Schütteln die leichtere

Milchfettlsg. von dem schwereren Milchserum u. läßt durch einen am unteren Ende des Schüttelrohres angebrachten Hahn die Serumschicht u. etwas Fettlsg. zum Zwecke der Nachspülung ab. Im Rohr bleibt reine Fettlsg. zurück, die sich dann mit wenig Ä. unmittelbar quantitativ in das Wägegläschen überführen läßt. Das Rohr ist in $\frac{1}{10}$ cem geteilt; die Umrechnung geschieht nach GOTTLIEB-RÖSE, wobei die zum Nachspülen der Serumschicht nötige Fettlsg. in Rechnung zu ziehen ist.

Der App. dient zur Best. des Milchfettes nach den sog. raschen quantitativen Methoden (LIEBERMANN-SZÉKELY u. GOTTLIEB-RÖSE). Er umgeht das fehlerhafte Abmessen der Milch in das Schüttelrohr, spart bei genaueren Best. eine Wägung und gestattet ein bequemerer und genaueres Überführen des Milchfettes aus dem Schüttelrohr in das Wägegläschen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 1063—66. Dez. 1906. K. Ung. Vers.-Stat. f. Milchwirtschaft.) GETTZ.

O. Carrasco und G. Plancher, *Über die neue Methode Carrasco-Plancher zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen durch Glühen mit Elektrizität*. Vff. beschreiben ihr bereits ausführlich nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 608. 613; C. 1906. I. 699. 701 referiertes Verf. Außer den früher angegebenen Beleganalysen führen Vff. noch Zahlen für eine größere Anzahl organischer Verbb. an. — Die Dauer der Verbrennung betrug nie über 30 Minuten; größere Aufmerksamkeit erforderten nur die flüchtigen Substanzen; Saccharose, Weinsäure und Pikrinsäure ließen sich sogar in 10 Minuten verbrennen. Einzelne N-haltige Verbb. wie Anilin, Acetanilid, p-Dimethylindol, Aminoanilid und Aminophenylhydrazid der Maleinsäure ließen sich auch ohne das PbO_2 -Rohr analysieren. (Gaz. chim. ital. 36. II. 492—504. 9/11. [18/7.] 1906. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Karl Heydenreich, *Orientierende Versuche über die Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen*. Um die Frage zu entscheiden, welche von den beiden zur Reduktion der Kupferspiralen angewandten Methoden (Reduktion im H-Strom bei 500—800° und nachfolgender Behandlung mit CO_2 oder Reduktion mit Methylalkohol) die bessere sei, oxydierte Vf. eine größere Anzahl nach beiden Methoden reduzierte Kupferspiralen im Sauerstoffstrom und bestimmte die entstandene CO_2 . Er fand, daß die Spiralen selbst aus reinstem Methylalkohol geringe Mengen OH-haltiger Stoffe aufnehmen, während sie im H-Strom reduziert, besonders wenn sie im Reduktionsrohr selbst in mehrfachem Wechsel der Einw. eines starken Vakuums und sodann wieder der Einw. trockner CO_2 -freier Luft ausgesetzt werden, nur sehr geringe Mengen CO_2 abgaben, und er empfiehlt deshalb die letztere Methode zur Herstellung der Spiralen. (Z. f. anal. Ch. 45. 741—45. Dezbr. 1906. München. Org.-Chem. Lab. der techn. Hochschule.) DITTRICH.

James Moir, *Die Bestimmung des Halogens*. Die zu analysierende Substanz wird in einem Nickeltiegel mit 10 Tropfen W. und reinem Kaliumhydrat unter Rühren mit einem Platindraht auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit 0,5—1 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat allmählich versetzt, zur Trockne eingedampft und schließlich bis zur Rotglut erhitzt, bis der abgeschiedene Kohlenstoff verbrannt ist. Dann wird der abgekühlte Tiegel in eine warme verd. Lsg. von Kaliumdisulfat gebracht, die Lsg. mit Eg. angesäuert und in Silbernitratlsg. filtriert. Das abgeschiedene Silberhaloid kann mit HNO_3 in gewohnter Weise aufgearbeitet werden, oder der gekühlte Tiegel wird in W. gebracht, die Lsg. mit Eg. angesäuert, bis das Manganat in Permanganat verwandelt ist. Letzteres wird mit Bariumdioxyd

zerstört, die filtrierte Lsg. mit Natriumdicarbonat neutralisiert und mit Chromat als Indicator titriert. (Proceedings Chem. Soc. **22**, 261—62, 26/10. 1906.) POSNER.

A. Stepanow, *Über die Halogenbestimmung in organischen Verbindungen mittels metallischen Natriums und Äthylalkohol*. Gelegentlich von Verss. über die Ersetzbarkeit des Halogens im Benzolkern durch H (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 12; C. 1905. I. 1273) verfolgte Vf. die absplattende Wirkung von Na und A. auf aromatisch gebundenes Halogen. Es zeigte sich, daß diese Rk. als eine leicht und rasch ausführbare, bequeme und genaue — Belege siehe Original — Methode zur quantitativen Halogenbest. bei aromatischen Substanzen, die aber allgemeine Verwendung finden soll, zu betrachten ist. — Zur Ausführung bringt man ein Gläschen mit der eingewogenen Substanz in einen Erlenmeyerkolben, der 20 bis 40 ccm A. (98%) enthält, versieht den Kolben mit einem recht langen Kühler, stellt ihn auf ein Wasserbad, bringt etwa 25-mal soviel Na, als der Gleichung:



entspricht, durch den Kühler ein, verd. nach Auflösl. des Na mit 20—40 ccm W., dest. den A. ab, setzt zur erkalteten Fl. verd. HNO_3 bis zur stark sauren Rk. und titriert nach VOLHARD. — Bei Nitroverbb. wird anfangs die NO_2 -Gruppe reduziert; die anfangs farblose Fl. von p-Chlornitrobenzol wurde nach u. nach gelb bis braun und endlich rot, dann wieder entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4056—57, 8/12. [22/10.] 1906. Moskau. Med.-chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

H. Schoorl, *Über die Farbindicatoren*. 1. *Der Farbumschlag bei der Neutralisationsanalyse*. Ohne den Wert der Theorien von OSTWALD, BERNTHSEN und anderen über die Ursachen des Farbumschlags der Indicatoren bei der Neutralisation saurer oder alkal. Lsgg. irgendwie beeinträchtigen zu wollen, hat Vf. den Vers. gemacht, zu zeigen, daß man eine rationelle Erklärung der Erscheinungen, die sich bei der Anwendung der Farbindicatoren zeigen, auch ohne Annahme über den molekularen Zustand einfach auf Grund der Tatsachen geben kann. Eine solche Erklärung ist für den Augenblick zwar weniger befriedigend, gibt aber mehr Freiheit gegenüber neuauftretenden Erscheinungen. Als Farbindicatoren kommen nur solche Farbstoffe in Betracht, die eine deutlich verschiedene Farbe haben, je nachdem die wss. Lsg., in die sie gebracht werden, freie H- oder freie OH-Ionen enthält. Im ersten Fall zeigen sie „saure Farbe“, im zweiten „basische Farbe“. Beim Übergang einer Lsg. aber aus dem sauren in den alkal. Zustand oder umgekehrt, tritt eine „Übergangsfarbe“ oder „Zwischenfarbe“ der Indicatoren auf. Nach Unterss. von FRIEDENTHAL, SALESSKY, FELS und SALM, die unabhängig voneinander aber gut übereinstimmend die H-Konzentrationen beim Auftreten der Über-

Indicator:	Konzentration der H'-Ionen	Konzentration der OH'-Ionen	Verhältnis der Konzentrationen H':OH'
Phenolphthalein	10^{-9}	10^{-5}	10^{-4}
Tropäolin 000	10^{-9}	10^{-5}	10^{-4}
Curcumin	$10^{-7.5}$	$10^{-4.5}$	10^{-1}
Rosolsäure	10^{-7}	10^{-7}	1
Lackmus	10^{-7}	10^{-7}	1
p-Nitrophenol	10^{-6}	10^{-8}	10^2
Lakmold	10^{-6}	10^{-8}	10^2
Congo	10^{-4}	10^{-10}	10^6
Methylorange	10^{-4}	10^{-10}	10^6

gangsfarbe für eine Reihe Indicatoren bestimmt haben, hat Vf. eine Tabelle der

Mittelwerte dieser H-Konzentrationen aufgestellt, hat die Konzentration der OH-Ionen aus dem von VAN'T HOFF als Prod. dieser beiden Konzentrationen abgeleiteten Wert 10^{-14} bei Zimmertemperatur berechnet und gibt schließlich noch das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen an.

Nach dieser Tabelle definiert Vf. säureempfindliche Indicatoren als solche, welche ihre Zwischenfarbe in einer wss. Lsg. zeigen, die freie Hydroxylionen enthält, *Phenolphthalein*, *Tropäolin 000* und *Curcumin*, alkaliempfindliche Indicatoren als solche, welche ihre Zwischenfarbe in einer wss. Lsg. zeigen, die freie Wasserstoffionen enthält, *p-Nitrophenol*, *Lakmoid*, *Congo* u. *Methylorange*, und neutrale Indicatoren als solche, bei denen die Zwischenfarbe in einer wss. Lsg. auftritt, die weder freie OH⁻, noch freie H⁺-Ionen enthält, oder, richtiger gesagt, die beide Ionen zu demselben niedrigen Betrag enthält, wie sie in reinem W. vorkommen, *Roseoläure* u. *Lackmus*. In reines W. gebracht, zeigen dementsprechend die säureempfindlichen Indicatoren ihre saure, die alkaliempfindlichen ihre basische Farbe und die neutralen Indicatoren ihre Übergangsfarbe.

MAC COY (Amer. Chem. J. 31. 503; C. 1904. II. 149) hat gezeigt, daß das Eigentümliche eines Indicators in dem Verhältnis der Konzentrationen der H- und OH-Ionen zu sehen ist, das bei der Übergangsfarbe auftritt. Vf. nennt dies Verhältnis den Empfindlichkeitsquotienten und stellt fest, daß Indicatoren mit einem kleinen Empfindlichkeitsquotienten H': OH' schon eine kleine Veränderung der H-Konzentration infolge der starken Wrkg. dieser Veränderung auf den Quotienten anzeigen müssen, daß Indicatoren mit einem großen Empfindlichkeitsquotienten aus dem gleichen Grunde schon eine kleine Veränderung der OH'-Konzentration anzeigen, daß aber zur Erzielung einer bemerkbaren Wrkg. auf den Empfindlichkeitsquotienten der neutralen Indicatoren schon eine größere Konzentrationsveränderung entweder nach der einen oder nach der anderen Seite nötig ist.

Das Verhalten der verschiedenen Indicatoren bespricht Vf. eingehend für die Neutralisation einer starken und einer schwachen Säure, erst mit einer starken dann mit einer schwachen Base und kommt zu folgenden Titrationsregeln: die Kombination, schwache Säure — schwache Base ist zu vermeiden. Eine schwache Säure soll mit einer starken Base und einem säureempfindlichen Indicator titriert werden. Der Neutralisationspunkt wird im allgemeinen durch einen Indicator gegeben werden, dessen Zwischenfarbe bei ungefähr derselben OH'-Konzentration liegt, welche eine Lsg. des n. Salzes infolge von Hydrolyse hat. Empirisch findet man diesen Indicator, indem man eine Lsg. des n. Salzes in W. von derselben Konzentration herstellt, wie es etwa die Neutralisationslg. ist, und nun untersucht, welcher Indicator in dieser Salzlg. seine Zwischenfarbe zeigt. Läßt sich unter diesen Umständen überhaupt kein passender Indicator finden, so kann man sich durch Verdünnen helfen. Es empfiehlt sich, zwei Indicatoren zu benutzen, einen säureempfindlichen und einen neutralen. Der Neutralisationspunkt liegt dann entweder nahe bei der sauren Farbe des säureempfindlichen Indicators oder zwischen dieser und der alkal. Farbe des „halbempfindlichen“ Indicators. Borsäure kann nur titriert werden, wenn dem W. etwas Glycerin zugesetzt ist. Das erklärt sich aus der Tatsache, daß Borsäure eine sehr schwache Säure, und ihr neutrales Salz stark hydrolysiert ist. Das Glycerin scheint die Hydrolyse zurückzudrängen. Wird Phosphorsäure mit NaOH neutralisiert, so verändert sich zwischen dem Punkt, wo die H-Konzentration = 10^{-4} und dem, wie die OH-Konzentration = ca. 10^{-5} ist, die H- und OH-Konzentrationen nur sehr langsam, die Lsg. aber zeigt während dieser ganzen Zeit mit Lackmus eine violette Zwischenfarbe. Es ist das die sog. „amphotere Rk.“ der Phosphatlgg. Für eine schwache Base gilt mutatis mutandis dasselbe wie für die schwache Säure. (Chemisch Weekblad 3. 719—39. 24/11. [Nov.] 1906. Amsterdam. Pharm.-Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

Ernst Gutzzeit, Zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden. Die Angabe von BUHLERT und FICKENDEY (Landw. Vers.-Stat. 63. 239; C. 1906. I. 500), daß das Verf. von ULSCH zu kleine Werte ergebe, wenn man auf das zeitraubende Ausfällen der l. Humussubstanzen verzichte, ist nach den vom Vf. ausgeführten Unters. nicht zutreffend, da durch das Ausfällen der Humuskörper der Gehalt der Lsg. an Nitrat-N um 37% vermindert wurde. (Landw. Vers.-Stat. 65. 217—19. 8/11. 1906. Königsberg i. P.) MACH.

H. L. Visser, „Nitron“ als mikrochemisches Reagens. Die Verwendung von *Diphenylamiodihydrotriasol*, sog. Nitron (BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 850. 861; Z. f. Unters. Nahr.-Gennßm. 9. 464; C. 1905. I. 880. 900. 1818) zur quantitativen Best. von HNO_3 ist bekannt. Anstatt die Mengen des in W. swl. HNO_3 -Salzes zu wägen, vergleicht Vf. schätzungsweise die Höhe der Niederschlagschicht, die er bei einer Lsg. von unbekanntem HNO_3 -Gehalt erhält, mit der einer bekannten Lsg. in Reagensgläsern von gleichem Durchmesser. Statt 110 mg im Liter wurden auf diese Weise 100 mg gefunden.

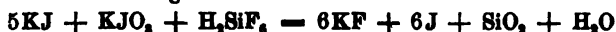
Außer HNO_3 geben mit Nitron noch HNO_2 , Chlorsäure, Perchlorsäure, Oxalsäure und Salicylsäure swl. Salze, die sich u. Mk. durch ihre Krystallform unterscheiden lassen, H_2SO_4 aber, HCl , Ameisensäure, Essigsäure, Borsäure, Benzoesäure, Weinsäure, Citronensäure und Phosphorsäure geben ll. Salze. Auch Saccharin läßt sich mit Nitron u. Mk. nachweisen, wenn man es erst durch einige Tropfen verd. Alkali in o-Sulfaminobenzoesäure übergeführt hat. Einige vom Vf. beigegebenen Mikrophotographien zeigen die charakteristischen Krystallformen der swl. Salze. (Chemisch Weekblad 3. 743—46. 1/12. [Nov.] 1906. Nijmegen.) LEIMBACH.

A. Makowezki, Über einen vereinfachten Analysengang der Metalle der ersten Gruppe in Gegenwart von Magnesium. Vf. hat das weinsaure Magnesium, $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus den äquivalenten Mengen von Weinsäure und Magnesiumcarbonat dargestellt. 100 g der wss. Lsg. enthalten bei 18,3° 1,05 g $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Das Salz ist in Weinsäurelsg. ll. Ein saures weinsaures Salz war nicht darzustellen. Wirkt man auf ein Gemenge von Magnesium- und Kaliumsalz mit überschüssigem, saurem weinsauren Natrium ein, so fällt nur das Kalium als saures Tartrat aus, Mg bleibt in Lsg. Diese Eigenschaft kann zur Vereinfachung des Analysenganges der Metalle der ersten Gruppe (K, Na) in Ggw. von Magnesium dienen. Aus dem Filtrat von dem Nd. der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe entfernt man die Ammoniumsalze durch Eindampfen und Glühen und bringt den Rückstand in Lsg. In je einer kleinen Probe dieser Fl. prüft man auf Mg mit Phosphorsalz in üblicher Weise und auf K mit saurem Natriumtartrat. In einer Hauptprobe entfernt man Mg durch KOH und prüft das Filtrat auf Natrium mittels $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -Lsg. — Auch die Löslichkeit des Natriumbitartrats bei verschiedenen Temperaturen wurde bestimmt:

In 100 Tln. der Lsg. sind enthalten g $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:					
bei +0,5°	+2,5°	+16,6°	+18°	+23°	+30°
4,14	4,87	6,10	6,34	6,84	8,42.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 769—73. 1/12. [7/4.] 1906. St. Petersburg. Lab. d. Technol. Inst.) LUTZ.

Albert Hileman, Jodometrische Fluorbestimmung. Ist das Fluor in Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt worden, so kann diese acidimetrisch (S. 65) bestimmt werden. Es liegt nun nahe, eine jodometrische Best. zu versuchen, indem man das nach der Gleichung:



abscheidende Jod mit Thiosulfat titriert. Es zeigt sich nun, daß die Rk. in der Kälte unvollständig bleibt, wohl aber durch Erhitzen zu Ende geführt werden kann, wobei dann das Reaktionsgefäß mit einem mit KJ-Lsg. beschickten Absorptionsrohr verbunden werden muß. Man erhitzt bis zum Kochen, gibt den Inhalt beider Gefäße zusammen und titriert mit Thiosulfat. Die gefundenen Werte sind etwas zu niedrig — durchschnittlich 0,0019 g —, so daß das acidimetrische Verf. im allgemeinen vorzuziehen ist. (Am. J. Science SILLIMAN [4] 23. 383—84. Novbr. 1906. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) FRANZ.

Ernst Pescheck, *Über Ammoniakdestillationen mit und ohne Wasserkühlung beim Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverfahren*. Vf. hat gefunden, daß durch h. Wasserdämpfe aus Röhren von Gehlberggerglas u. neuem Natronglas von GREINER erhebliche Mengen von Alkali gel. wurden, die bei der N-Best. nicht vernachlässigt werden dürfen. Nur unwesentliche Alkalimengen wurden aus gebrauchten Röhren von Natronglas und 5 Jenaer Gläsern von SCHOTT u. Gen. gelöst. Wurden die Röhren mit W. gekühlt, so fand eine nennenswerte Lsg. von Alkalien nicht statt. Aus weiteren Unters. über die Einw. der in Lsg. gehenden Alkalimengen auf die Resultate der N-Bestst. und über die eventuell eintretenden NH_3 -Verluste schließt Vf., daß Destillationsapp. ohne Kühlung bei Berücksichtigung der verwendeten Glassorte und einigen Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von NH_3 -Verlusten (genügende Verdünnung der Fl. im Destillationskolben, Vermeidung eines zu großen Laugetüberschusses, Verdünnung der vorgelegten S. auf 100—150 ccm, nicht zu weite Öffnung des eintauchenden Destillationsrohres und tiefes Eintauchen dieses Rohres) für die Praxis brauchbar sind. Bei ganz genauen Bestst. (Titerstellung etc.) sind jedoch, da die NH_3 -Verluste sich bei App. ohne Kühlung nicht absolut vermeiden lassen, die Destst. besser mit einem Kühler vorzunehmen. (J. f. Landw. 54. 367—84. 20/11. 1906. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Frank Sturdy Sinnatt, *Bestimmung der Nitrats*. Die Methode von KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1549; C. 1903. II. 145) zur Best. der Pikrinsäure kann für die Best. der Nitrats verwendet werden. Die Methode beruht auf der Umwandlung des Nitrats in Pikrinsäure mit Hilfe von Phenolsulfosäure, worauf die Pikrinsäure mit Titantrichlorid bestimmt wird. Die Methode wird folgendermaßen ausgeführt. 10 ccm der 0,1%igen Kaliumnitratlsg. werden zur Trockne eingedampft und mit 5 ccm einer Lsg. von Phenolsulfosäure $\frac{1}{10}$ Stunde erhitzt. Das Ganze wird dann in eine Flasche gespült, mit HCl versetzt und mit Titantrichlorid titriert. Die Methode wurde bisher nur für reines Kaliumnitrat benutzt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 255—56. 26/10. 1906.) POSNER.

R. C. Cowley, *Bemerkung über Phosphorsäure*. Vf. empfiehlt ausdrücklich die volumetrische Best. der Phosphorsäure mit Soda und Phenolphthalein als Indicator und alle anderen nur in Verb. mit ihr. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 540—41. 17/11. [8/11.*] 1906. Liverpool.) LEIDMACH.

Arrigo Mazzucchelli, *Über die Bedingungen der quantitativen Fällung des Uranperoxydes*. Die Chemie des UO_4 oder $\text{UO}_3(\text{O}_2)$ ist noch ungenügend erforscht. Die Alkaliperuranate sind stark hydrolysiert, doch ist nicht bekannt, ob das Peroxyd nicht mit $\text{W. H}_2\text{O}_2$ abspaltet. Der Vf. bestimmt die Löslichkeit des mit H_2O_2 aus Uranylacetatlsg. gefällten Peroxydes in reinem W. u. in $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl -Lsg. bei 20 und 90°. Im Liter lösen sich 5—9 mg UO_3 . Bei Fällungen, die kein langes Auswaschen erfordern, könnte also das Uran als Peroxyd gefällt u. als UO_3 gewogen werden. In sauren Lsgg. ist die Löslichkeit weit größer, aber von S. zu

8. stark verschieden u. mit der Stärke des S. nicht zusammenhängend. Ähnliches ist für die Fällung des UO_2 durch HgO gefunden worden; doch liegt die Erklärung in diesem Fall in der verschiedenen Dissociation der Quecksilbersalze. Bei Ggw. von H_2SO_4 schlägt H_2O_2 kein Uranperoxyd nieder, vielleicht weil sich eine komplexe S. bildet. Will man das Uran in saurer Lsg. mit H_2O_2 fällen, so muß man zuvor Alkaliacetat zugeben. Der Nd. ist schlecht auszuwaschen, ohne Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl -Lsg. geht ein gut Teil kolloidal in Lsg. Bei Ggw. von anderen Elektrolyten ist der Nd. besser zu behandeln, leicht absitzend u. fein. Am besten dekantiert man. Erwärmen auf höchstens 70° und ein Überschuß von H_2O_2 sind zu empfehlen. Der Nd. wird unter allmählichem Anheizen mit dem Filter verascht. Man wägt als U_2O_5 oder UO_2 . Bei Ggw. von Alkalichlorid ist der Nd. frei von fremden Salzen, aber die Fällung ist nicht ganz vollständig. Sulfate stören, namentlich in größeren Mengen, erheblich, Nitrate weniger; Acetate, Oxalate, Tartrate, Fluoride verhindern in größerer Konzentration die Fällung vollständig, weil sich Komplexsalze bilden. Das fast neutrale Wasserstoffperoxyd verschiebt das Ionengleichgewicht in der Lsg. nur wenig. Das Nichteintreten einer Fällung weist also auf schon in der ursprünglichen Lsg. vorhandene Komplikationen hin. Die Resultate des Vfs. stehen mit denen von DITTRICH (Z. f. physik. Ch. 29. 449; C. 1899. II. 470) in recht guter Übereinstimmung. Die verschiedene Wrkg. der freien Essigsäure und der Acetate erklärt sich leicht nach dem Massenwirkungsgesetz. DITTRICH leugnet beim Uranylsulfat eine Komplexbildung, doch macht Vf. eine solche nach DITTRICHs eigenen Zahlen wahrscheinlich. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 429—38. 7/10. 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arrigo Mazzucchelli, Weitere Bemerkungen über die quantitative Fällung des Uranperoxydes. (S. vorst. Ref.) Der Vf. studiert den Einfluß von Erdalkalimetallchloriden auf die Fällung des Urans mittels H_2O_2 . Die Fällung wird, proportional der Menge des Zusatzes, verzögert; die sofort eintretende tiefere Färbung zeigt, daß es sich nicht um eine Verzögerung durch Komplexionen handelt, sondern um die B. eines lös. Prod. des Peroxydes. Die Fällung ist unvollständig und bleibt es auch bei Anwendung eines großen Überschusses von H_2O_2 . Ohne Zusatz von NH_4Cl setzt sich der Nd. rascher ab, ist aber schlecht zu behandeln und unvollständig, namentlich bei Ggw. von MgCl_2 . Erdalkalisalze machen die Methode also unbrauchbar. ZnCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , AlCl_3 schaden weniger, obwohl sie auch etwas U in Lsg. halten; doch sind die anderen Trennungsmethoden, die man vorgeschlagen hat, kaum besser. Der Nd. ist stets frei von anderen Oxyden, was bei der Ggw. von MgCl_2 nicht ganz der Fall ist. FeCl_3 hält U in Lsg. und zersetzt das H_2O_2 katalytisch sehr lebhaft; im Nd. findet sich kein Fe.

Nach Zusatz von H_2O_2 zum Uranylsalz kann man das Anion mit Alkali titrieren; Indicator Phenolphthalein, weniger gut Lackmus. Die Methode gibt mit starken u. schwachen SS. gute Resultate.

Schließlich bespricht der Vf. die von GLASMANN vorgeschlagene Methode, das U zu bestimmen. (Kochen mit KJ, KJO_3 -Lsg., Titration des aufgefangenen J.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 189; C. 1904. I. 696.) Die Lsg. muß strikte neutral sein, resp. gemacht werden. Vf. zieht seine Methode vor. — Bei einem kleinen Überschuß von Uranylsalz wird alles H_2O_2 vom Nd. gebunden, bei großem Uranylüberschuß nicht mehr. Stets bildet sich zuerst ein l. Prod. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 494—500. 21/10. 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Rupp, Über Gehaltsbestimmungen von galenischen Präparaten des Arseni- baches. I. Mitteilung. Vf. berichtet über die Wertbest. der officinellen Quecksilberpräparate. Bei der Best. des metallischen Hg, bezw. des HgO in Empl. Hy-

drargyri, Ungt. Hydrargyri cinereum u. Ungt. Hydrargyri rubrum wurde das Verf. von RUPP u. KRAUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2016; C. 1902. II. 156), bei der Best. des weißen Präcipitats in Ungt. Hydrargyri album und des HgCl_2 in den Sublimatpastillen u. Verbandstoffen die Reduktionsmethode von RUPP (Arch. der Pharm. 243. 300; C. 1905. II. 168) benutzt. — *Quecksilberpflaster*: 3 g Pflaster erhitzt man mit 20 ccm reiner HNO_3 , D. 1,4, 10 Minuten auf schwach sd. Wasserbade, wobei man zur Vermeidung eines Hg-Verlustes die Kolbenöffnung mit einem wassergefüllten Uhrglas bedeckt, verdünnt die M., wenn alles Hg gel. ist, mit 25 ccm W., erhitzt nochmals einige Minuten, läßt erkalten, filtriert die Fl. in einen 100 ccm-Kolben u. wäscht die Fettschicht 4–5 mal mit ca. 5 ccm W. ab, bis ca. 75 ccm Fl. im Kolben vorhanden sind. Man versetzt die Fl. nunmehr mit so viel KMnO_4 , bis dauernde Rotfärbung, besw. Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat auftritt, schüttelt zu deren Entfernung die Fl. mit einer Messerspitze voll FeSO_4 ergänzt mit W. auf 100 ccm, filtriert, versetzt 25 ccm Filtrat mit 1–2 ccm Eisenaunlag. und event. etwas HNO_3 und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n.-Rhodanlag. — In gleicher Weise bestimmt man das Hg, besw. HgO in der grauen u. roten *Quecksilbersalbe*.

Weisse Quecksilbersalbe: 5 g Salbe erwärmt man mit 25 ccm verd. HCl im Wasserbade, verdünnt, sobald aller Präcipitat gel. ist, die M. mit 30 ccm W., gießt die Fl. nach dem Erkalten in einen 100 ccm-Kolben ab und wäscht die Fettmasse wiederholt mit etwas W. nach, bis 100 ccm Fl. vorhanden sind. 25 ccm derselben versetzt man mit 0,5–1 g KJ, macht die Fl. mit 15–20 ccm Lauge alkal., gibt ein Gemisch von 2–3 ccm Formaldehyd und 10 ccm W. hinzu, säuert mit 25 ccm verd. Essigsäure an, läßt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlag. einlaufen und titriert, nachdem alles Hg gel. ist, den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. — Das gleiche Verf. dient zur Best. des HgCl_2 in den *Sublimatpastillen* und den *Sublimatverbandstoffen*. (Arch. der Pharm. 244. 536–42. 15/11. 1906. [Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.]

DÜSTERBEHN.

H. Fuschin, *Über die quantitative Trennung des Zinns vom Mangan, Eisen und Chrom mittels Elektrolyse*. Bereits früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 828; C. 1906. I. 401) wurde gezeigt, daß Co und Ni aus sauren oxalsäuren Legg. elektrolytisch nicht ausgefällt werden; Sn hingegen kann quantitativ abgeschieden werden. — Auch Eisen und Mangan in der Oxydulstufe sind derart vom Sn zu trennen. Die Oxalate des zweiwertigen Eisens und Mangans sind in einer Oxalsäurelag. bei Siedetemperatur unl. Aus einer derartigen Lag., welche sich im Gleichgewicht mit den Ndd. von Ferro- und Manganoxalat befindet, werden die Metalle Fe, Mn elektrolytisch nicht abgeschieden, Sn jedoch leicht. Die Trennung ist also glatt zu bewerkstelligen. — Für dreiwertiges Eisen gilt diese Trennungsmethode nicht, da es bisher nicht gelang, einige technische Schwierigkeiten, welche sich der Ausführung des Verf. entgegenstellen, zu überwinden.

Dreiwertiges Mangan läßt sich vom Zinn leicht nach dieser Methode trennen, wenn die Stromspannung 3 Volt nicht übersteigt, u. die Stromdichte nicht zu groß ist (nicht über 3–4 Amp. pro qdcm): 0,5 g Sn und 0,5 g Mn löst man in Salzsäure und Brom, neutralisiert mit Ammoniak, fügt zuerst 25 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lag. von Ammoniumoxalat u. alsdann 100 ccm einer eben solchen Lag. von Oxalsäure hinzu, verd. auf 200–250 ccm und elektrolysiert bei 2,5 Volt, 1 Amp. pro qdcm u. bei Zimmertemperatur. Die Resultate sind sehr befriedigend. — Durch einen zu starken Strom kann eine geringe Reduktion des Manganoxysalzes infolge zu starker H-Entw. an der Kathode bewirkt werden, was zu unangenehmen Nebenerscheinungen führt.

Am leichtesten gelingt die Trennung des Sn vom Cr in saurer oxalsaurer Lag. Man bereitet die Legg. vor, wie bei der Trennung des Mn vom Sn beschrieben, und elektrolysiert bei 2,5–4 Volt u. einer Stromdichte von 1,2–5 Amp. pro qdcm.

Giovanni Salomone, Einige neue Reaktionen des Abrastols. Vf. empfiehlt als Reagens rauchende gelbe HNO_3 , D. 1,48, mit der selbst eine verd. *Abrastol-Lsg.* eine rubinrote, beständige Färbung, unl. in Ä. und Chlf., annimmt, die nach einigen Stunden, durch Alkali sogleich, in Schwachgelb übergeht. Diese Rk. tritt noch bei einer Lsg. 1 : 300000 nach einigen Minuten, besonders beim Erwärmen auf 40—50°, ein. Statt HNO_3 kann man auch, allerdings weniger gut, eine Lsg. von saurem Bleinitrat oder Salpeterschwefelsäure verwenden. Die Rotfärbung geht bei Zusatz von einem kleinen Natriumhyposulfitkrystall unter Entw. von SO_2 und S-Abscheidung in Blau, dann Violett, Hellgrün und schließlich Gelb über. Diese letztere Färbung wird durch Alkali in Tieftrot verwandelt. Analog verhält sich eine wss. Lsg. von Hyposulfit, jedoch sind die Färbungen unbeständiger. Durch Natriumsulfit (Kryställchen oder in Lsg.) wird die rote Fl. sofort gelb. Bei Einw. von SnCl_2 (fest oder in Lsg.) auf die mit HNO_3 behandelte Abrastollsg. entsteht bei Zusatz von einigen Tropfen H_2O_2 oder Ammoniumpersulfatlsg. an der Berührungsstelle der beiden Lsgg. ein rotvioletter Fleck, der sich beim Schütteln durch die ganze Fl. verbreitet, und dessen Färbung durch etwas H_2SO_4 verstärkt wird. — Zum Nachweis von Abrastol in *Wein* werden 25—50 ccm desselben mit 15—30 ccm Amylalkohol mit einigen Tropfen NH_3 gemischt, die A.-Schicht sodann abgehoben, filtriert, eingedampft, der Rückstand mit 1—2 ccm W. aufgenommen und bei 40—50° mit 2—4 Tropfen des Reaktivs erhitzt. — Man kann auch zum Nachweis des Abrastols den Extraktionsrückstand mit Amylalkohol mit etwas metallischem Na oder K schmelzen, das gebildete Alkalisulfid in W. lösen und mit Nitroprussidnatriumlsg. prüfen. Durch diese Rk. unterscheidet sich Abrastol von dem β -Naphthol, mit dem es viele Rkk. gemeinsam hat, und das sich vielfach zusammen mit ihm findet. (Giorn. Farm. Chim. 55. 481—85. 15/11. 1906.)

ROTH-Cöthen.

Hans Kreis, Beitrag zur Untersuchung der Lebertrane. Vf. berichtet über die Unters. von echtem Dorschlebertran und einer Reihe solcher Lebertrane, welche vorzugsweise zur Verfälschung von Dorschlebertran dienen. Die Best. der physikalischen und chemischen Konstanten hatte folgendes Ergebnis:

Lebertran von:	Refraktions-			
	zahl	D.	Jodsahl	SZ.
I. <i>Gadus morrhua, Dorsch</i> . . .	68,2	0,9272	150,5	2,6
II. <i>Gadus aeglefinus, Schellfisch</i> . .	72,2	0,9298	171,8	3,6
III. <i>Gadus virens, Seifisch</i>	72,2	0,9309	164,0	1,4
IV. <i>Brosmus brosme, Brosmen</i> . .	67,5	0,9257	150,5	1,0
V. <i>Molva molva, Lengfisch</i>	64,2	0,9270	130,9	27,7
VI. <i>Haifischart</i>	64,9	0,9189	116,0	7,0

Bei der vom Vf. angegebenen Verdorbenheitsrk. (Chem.-Ztg. 36. 1014; C. 1903. II. 1392) — Schütteln der Fette mit HCl und äth. Phloroglucinlsg. — gaben I., II. u. IV. nur schwache Rotfärbung, bei V. war die Rk. zweifelhaft, bei III. u. VI. trat dagegen eine intensive Rk. ein. — Auf Zusatz von 1 Tropfen H_2SO_4 zu einer Lsg. von 5 Tropfen Tran in Chlf. färbte sich I. deutlich blau, II., III. und IV. vorübergehend grünblau, dann violett und rot, V. und VI. sofort dunkelbraunrot. — Bei der LIEBERMANNschen Rk. — man setzt zu einer gekühlten Mischung von 20 Tropfen Chlf., 40 Tropfen Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen H_2SO_4 , 3 Tropfen Tran hinzu und schüttelt um — trat bei I. und IV. eine prächtig blaue, bald in Grün übergehende, bei II. nur eine blaßblaue, bei V. eine rote, bei III. und VI.

eine violette Färbung auf. — Mit HNO_3 , D. 1,50, traten bei I. rasch vorübergehende blaue Streifen auf, worauf die Farbe feurig rot und schließlich gelb wird, II. u. IV. verhielten sich ähnlich, III. V. u. VI. gaben dagegen keine roten, sondern rasch vorübergehende dunkelblauviolette und darauf gelbe Töne. Mit HNO_3 , D. 1,40, gaben I., II. und IV. leuchtend rote, III., V. und VI. nur gelbe, bis braungelbe Färbungen. — Bei der BELLIERschen Rk. gaben I. II. und IV. eine bleibende Orangefärbung, während sich III., V. und VI. erst hell- bis dunkelgrau, dann bleibend tief fuchsinrot färbten. *Robbentran* wurde zuerst himbeer-, dann dunkelrot. Mit dem BELLIERschen Reagens, in dem das Resorcin durch Phloroglucin ersetzt ist, werden nahezu die gleichen Färbungen erzielt. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 721—25. 27/10. 1906. Basel.) DÜSTERBEHN.

Hermann Städlinger, *Zur Extrakt- und Alkoholbestimmung im Biere*. Zur Vereinfachung dieser Best. pipettiert Vf. 75 ccm des auf 15° temperierten, CO_2 -freien Bieres in einem Destillationskolben u. bestimmt zunächst in üblicher Weise durch Vorlage eines bei 15° geeichten 50 ccm Pyknometers das absolute Gewicht von 50 ccm Destillat (G_1). Der Destillationsrückstand wird ohne Filtration mit w. W. in ein gleichfalls bei 15° geeichtetes 50 ccm fassendes Pyknometer übergeführt, der Inhalt auf 50 ccm ergänzt u. gewogen (G_2). Aus zwei vom Vf. entworfenen Tabellen läßt sich aus den Werten von G_1 u. G_2 ohne weiteres der A.- u. Extraktrest in g für 100 ccm Bier von 15° ersehen und mit Hilfe der D. des Bieres in Gew.-% umrechnen. Die im Destillationsrückstand auftretenden Eiweißstrübungen sind ohne Einfluß auf die Genauigkeit des Resultates.

Den Schluß bilden einige Bemerkungen zur Kontrolle der Analysenresultate. (Z. f. ges. Brauw. 29. 624—28. 9/11. 1906. Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

E. Prior, *Die Gerstenproteide, ihre Bedeutung für die Bewertung und ihre Beziehungen zur Glasigkeit der Gerste*. Zur Best. der von OSBOERNE isolierten einzelnen Gerstenproteide schüttelt Vf. je 20 g fein gemahlene Gerste mit 250 ccm W., das mit Chlf. gesättigt ist, mit 250 ccm 10%ig. NaCl-Lsg. und mit 75%ig. A. 6 Stdn. aus, füllt auf 400 ccm auf und bestimmt in den Filtraten den N-Gehalt. Der wss. Auszug ergibt die in W. l. *Proteinsubstanzen* (Leukosin, Albumose etc.), der NaCl-Auszug die Summe der in W. l. Proteide und des *Edestins*, der A.-Auszug das *Hordein*, die Differenz gegen den Gehalt an Gesamt-N ergibt das unl. Proteid. Das Verf. liefert zwar keine absolut genauen, aber vergleichbare und genau übereinstimmende Resultate. Die unter Benutzung dieses Verf. durchgeführten Unters. haben folgendes ergeben: 1. Der Gehalt der Gersten an in W. l. Proteiden u. an Edestin steht in keiner fester Beziehung zum Gesamtproteingehalt u. bewegt sich in relativ engen Grenzen. — 2. Der Gehalt an Hordein und unl. Proteid steigt im allgemeinen mit dem Gesamtprotein, doch finden sich auch viele Ausnahmen. — 3. Der Gehalt an Hordein u. unl. Proteid steigt u. fällt mit dem Gesamtprotein. — 4. Die prozentische Zus. des Gesamtproteins ist sehr verschieden und steht zu dem Gehalt an Gesamt-N in keiner Beziehung. — 5. Für die Bewertung der *Braugerste* kommt nur ihr Gehalt an Hordein und unl. Proteid in Betracht. — 6. Die Spelzen der Gerste enthalten nur etwas über 1% unl. Proteid und stehen zu den Proteiden der Gerste in keiner Beziehung. — 7. Der Stärkegehalt fällt im allgemeinen mit zunehmendem Proteingehalt und umgekehrt, es gibt jedoch viele Ausnahmen. — 8. Die nach Abzug von Spelzen, Gesamtproteid, Stärke, Asche u. Fett verbleibenden N-freien Extraktstoffe bilden beträchtliche und sehr schwankende Mengen der Gerstensubstanz, welche wegen ihres Gehaltes an gummösen Substanzen (Amylan, Galaktoxylyan) bei der Bewertung der Gerste nicht außer Betracht bleiben können, doch fehlen vorläufig noch hierauf bezügliche Forschungen. — 9. Die Ursachen

der scheinbaren Glasigkeit sind die im Endosperm enthaltenen im W. l., vorwiegend kolloidalen N-freien und N-haltigen Körper, welche die stärkeführenden Zellen verkitten. — 10. Die wirkliche Glasigkeit besteht in einer Verkittung der Stärkesellen durch Hordein und unl. Proteid; die absolute Glasigkeit in einer durch das unl. Proteid allein bewirkten Glasigkeit. — 11. Das Zurückgehen der in der gewöhnlichen Wasserweiche mehlig gewordenen Körner beim Trocknen beruht auf der verschiedenen Anstrocknung der Körner. — 12. Die Beschaffenheit des Weichwassers ist von großem Einfluß auf die Umwandlung der glasigen in mehligte Körner in der Weiche. Gipswasser von 10—30 deutschen Härtegraden erwies sich am geeignetsten. — 13. Der Sitz des Hordeins befindet sich hauptsächlich in der Nähe des Keimlings u. zieht sich bis in die Mitte des Korns, der Sitz des unl. Proteids mehr an der Peripherie des Endosperms. — 14. Das unl. Proteid läßt sich mittels der Formaldehydrk. nach JALOWETZ erkennen (cf. C. 1905. II. 1390). (Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1906. November. Wien. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. 13 S.; Sep. v. Vf.) MACH.

Adolf Jolles, Über Lävuloseurie und über den Nachweis der Lävulose im Harn. Der qualitative Nachweis der Lävulose durch die Rk. von SELIWANOFF ist nach den Erfahrungen des Vfs. nicht völlig einwandfrei, da in hochkonzentrierten, urobilinreichen Harnen eine Rotfärbung eintritt, welche die Ggw. von Lävulose vortäuschen kann. In solchen Fällen bringt auch der von ROSIN vorgeschlagene spektroskopische Nachweis keine Entscheidung. Am zweckmäßigsten ist es, die SELIWANOFFsche Rk. in der Weise auszuführen, daß man 10 ccm Harn mit einer Messerspitze voll Resorcin und etwa 3 ccm 10%,ig. HCl bis zum Kochen erhitzt; eine sofort auftretende Rotfärbung weist auf Lävulose hin. — Die quantitative Best. der Lävulose mittels FEHLINGScher Lsg. ist für Harn nicht geeignet. Das Verf. von ALLIHN liefert bei einer Kochdauer von 4—5 Minuten im allgemeinen brauchbare Resultate. Am besten hat sich jedoch die Methode von OST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3003 u. Chem.-Ztg. 19. 1784) bewährt, wenn der Harn nicht mehr als 0,2% Lävulose enthält. Auch bei der quantitativen Best. der Dextrose im Harn gibt die OSTsche Methode sehr brauchbare Resultate. Bei gleichzeitiger Ggw. von Dextrose u. Lävulose empfiehlt es sich, die erhaltenen Reduktionswerte auf Dextrose zu berechnen, wenn der Lävulosegehalt kein besonders hoher ist. Bei der polarimetrischen Best. der Lävulose ist die Reinigung des Harns durch Bleiacetatfällung zulässig. (Arch. der Pharm. 244. 542—49. 15/11. 1906. Wien. Vortrag auf der Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Stuttgart am 16/9. 1906.) DÜSTERBEHN.

H. Matthes und Otto Rammstedt, Beiträge zur Kenntnis und Wertbestimmung der narkotischen Extrakte. Bei der quantitativen Best. des Cocaextrakts erhielten Vff. nach dem THOMSSchen Verf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 15. 85; C. 1905. I. 1341) gute, mit den Ergebnissen der MERCKschen Methode übereinstimmende Resultate. Nach dem Verf. des D. A. B. erhält man dagegen zu hohe Werte, die nur dann niedriger ausfallen, wenn die Ä.-Chlf.-Lsg. anstatt zur Hälfte, ganz abgedampft wird. — Weiter haben Vff. die THOMSSche Methode zur Best. des Gerbstoffs und der organischen Säuren (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 13. 240; C. 1903. II. 215) nachgeprüft, wobei sie in erster Linie festzustellen suchten, ob eine wiederholte Reinigung des Belladonnaextraktes eine Verringerung der Permanganatzahl verursacht. Sie fanden, daß ein *Belladonnaextrakt* mit 1,6587% Alkaloidgehalt und der Permanganatzahl 202,8 nach erfolgter Reinigung durch verd. A. die Permanganatzahl 322,3 und einen Alkaloidgehalt von 1,9748% aufwies. Nach THOMS' Ansicht hätte die Permanganatzahl des mit A. behandelten Präparates geringer, als vorher sein müssen, während tatsächlich der umgekehrte Fall eintrat. Die auffällige Steigerung

des Alkaloidgehaltes zeigt an, daß bei der Wertbest. nach dem D. A. B. keineswegs nur Alkaloide titriert werden, ein Umstand, auf den bereits von anderer Seite hingewiesen worden ist. Die Unters. einiger *Bilsenkrautextrakte* nach der THOMSSchen Belladonnamethode ergab ganz analoge Resultate. Der von THOMS aufgestellten *Permanganatsahl* kann daher vorläufig keine besondere Bedeutung beigelegt werden. (Pharm. Zeitung 51. 1031—33. 21/11. 1906. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Degrasanalyse, Vorschläge der auf dem Turiner Kongreß zur Ausarbeitung einer einheitlichen Methode für die Degrasanalyse ernannten Kommission. Von dieser Kommission, deren Mitglieder F. JEAN, L. MEUNIER, J. PAESSLER, K. SCHORLEMMER und S. BALDRACCO sind, wird folgender Analysegang für Degras vorgeschlagen — a) Best. von W. Das leicht ausführbare und genaue Verf. von FAHRION gibt nach TORTELLI bei natürlichem Degras mit W. über 20% zu niedrige Zahlen. Man wird daher nach den Vorschriften von TORTELLI oder von JEAN verfahren. — b) Best. der Asche. 2—3 g Degras werden vorsichtig in der Platinschale verascht, wobei man auch nach JEAN verfahren kann. — c) Best. der Gesamtverunreinigungen. Nur falls größere Mengen von in PAe unl. Substanzen vorhanden sind, läßt man 10 g des etwas entwässerten Degras mit PAe digerieren, filtriert, wäscht wiederholt mit PAe., Ä., Bzn. oder CS₂, trocknet, wägt und bestimmt noch in dem Unl. die Asche. — d) Best. der freien Fettsäuren. Dieselbe geschieht z. B. in der PAe.-Lsg. nach Zusatz von 40° A. in der üblichen Weise mit $\frac{1}{2}$ N.-KOH und Phenolphthalein. — e) Best. des Gesamtunverseifbaren entweder nach BALDRACCO (Collegium 1904. 333; C. 1904. II. 1669) oder nach JEAN. — Best. der Degrasbildner (déragène). 10 g Degras werden mit 7 g NaOH, gel. in 10 ccm W. + 50 ccm A., verseift, der A. verjagt, die in W. gel. Seife in einer Porzellanschale mit HCl angesäuert, in einem Dekantiertrichter mit PAe. stehen gelassen, der wss. Anteil abgelassen, der PAe. abgossen und die an den Wänden haftende Degrasbildner schließlich in w. A. gel., bei 100—105° getrocknet und gewogen. — Zum Schluß enthält die Arbeit Analysen verschiedener Degrassorten durch JEAN. (Les Corps Gras 33. 99—100. 15/10. 114—16. 1/11. u. 130—31. 15/11. 1906.)

ROTH-Cöthen.

P. Guigues, Scammoniaharse. Substitutionen. Verfälschungen. Identifizierung. Untersuchung. (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 22. 241; C. 1905. II. 1116.) Vf. wendet sich gegen die einseitige Beurteilung des Scammoniaharzes auf Grund der Löslichkeit in Ä., da Scammoniaharse existieren, welche in Ä., D¹⁰. 0,720, teilweise unl. sind. Er wünscht eine gleichzeitige Best. des $[\alpha]_D$; das $[\alpha]_D$ des aus der Wurzel gewonnenen käuflichen Harzes schwankt zwischen —18° 30' u. —23° 30', die obere Grenze beträgt —25° für das aus dem natürlichen Gummiharz gewonnene Harz. Die käuflichen Harze mit einem $[\alpha]_D$ über —25° sind keine Scammoniaharse; ihr botanischer Ursprung bedarf noch der Aufklärung. Die Harze mit einem $[\alpha]_D$ zwischen —23° 30' u. —25° sind ohne Zweifel Harze von Ipomoea Orizabensis Ledan. Ein Zusatz von officinellem Jalapenharz oder des Harzes von Ipomoea Turpethum R. Brown erhöht das $[\alpha]_D$, ein solcher von Kolophonium, Sandarac u. Mastix erniedrigt dasselbe, da die letzteren Harze rechtsdrehend sind, während ein Zusatz des linksdrehenden Guajakharzes durch dessen charakteristische Rkk. leicht nachzuweisen ist. Zur Best. des $[\alpha]_D$ erschöpft man das Harz mit A., filtriert die Lsg., destilliert den A. ab, wäscht den halbf. Rückstand mit W., löst etwa 5 g in 100 ccm A., entfärbt die Lsg. mit Tier- oder Blutkohle und polarisiert sie, wobei man durch Eindampfen von 10 ccm der gleichen Lsg. und Trocknen des Rückstandes bei 105—110° ihren Harzgehalt ermittelt. Die Best. der Ätherlöslichkeit ist auf dem Wege der Maceration und nicht durch Extraktion im Soxhletapp. auszu-

führen. Die Resultate sind auf wasserfreies Harz zu beziehen. Ein Wasser- oder Alkoholgehalt des Ä. beeinflusst das Ergebnis nicht unbeträchtlich. (J. Pharm. Chim. [8] 24. 404—7. 1/11. 440—46. 16/11. 498—501. 1/12. 1906. Beirut.) DÜSTERBEHN.

Octave Lecomte, *Verfahren, welches ermöglicht, die Fäden der verschiedenen Fasern in den gemischten Geweben zu unterscheiden und mit Hilfe der Lupe zu zählen.* Das Verf. besteht darin, die Seide und Wolle, welche beide eine Aminogruppe enthalten, zu diazotieren und darauf in alkal. Fl. mit einem Phenol zu kuppeln. Da die Wolle außer einer Aminogruppe auch S enthält, so kann man durch gleichzeitige Einw. eines Alkaliplumbits schwarzes Schwefelblei auf der Wolle niederschlagen und dadurch die Azofärbung verdecken. Die Pflanzenfaser, welche weder S, noch eine Aminogruppe enthält, bleibt bei dieser Behandlung unverändert. Man benutzt bei dieser Prüfung eine verd. HNO_3 aus 100 g reiner HNO_3 und W. ad 1000 ccm, eine 5% ig. wss. NaNO_2 -Lsg., eine verd. HCl aus 5 g reiner HCl und W. ad 1000 ccm und eine β -Naphthol-, bezw. Resorcinnatriumplumbitlsg. Zur Darst. der beiden letzteren Lsgg. löst man 50 g NaOH in 500 ccm W., setzt unter Rühren allmählich ein Gemisch von 25 g Bleiessig u. 300 ccm W. zu, löst in der klar gewordenen Fl. 5 g β -Naphthol, bezw. 2 g Resorcin und füllt mit W. auf 1000 ccm auf.

Zur Ausführung der Probe trägt man 1 ccm des entfärbten Gewebes in 30 ccm verd. HNO_3 ein, setzt allmählich im Laufe von 3 Minuten unter Rühren 30 ccm Nitriltg. zu, wäscht das Gewebe nach einer Einw. von weiteren 10 Min. 2 Min. lang in W. aus, preßt es ab und zerschneidet es in zwei Hälften. Die eine Hälfte übergießt man mit 40 ccm der β -Naphthol-, die andere mit 40 ccm der Resorcinnatriumplumbitlsg., wäscht nach einstündiger Einw. bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur die Gewebe 15 Minuten lang in fließendem W., bringt sie 5 Minuten lang in 100 ccm verd. HCl , wäscht sie nochmals eine Stunde lang in fließendem W., preßt sie in weißem Fließpapier ab und trocknet sie im Dunkeln. Die Seide wird durch die β -Naphtholplumbitlsg. rosarot, durch die Resorcinnatriumplumbitlsg. orange gelb, die Wolle durch beide Lsgg. schwarz gefärbt, während die pflanzliche Faser weiß bleibt. (J. Pharm. Chim. [8] 24. 447—50. 16/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Rohland, *Über die Wirkung von Säuren, Laugen und Gärungsfüssigkeiten auf den Portlandsement.* Der erhärtete Portlandsement besteht im wesentlichen an der Oberfläche und in den nächsten Schichten darunter aus Ca(OH)_2 in fester Lsg. oder in Adsorptionsverb. mit SiO_2 , Al_2O_3 u. Fe-Oxyd , aus koagulierter Kieselsäure und Tonerdehydrat, freiem Ca(OH)_2 und CaCO_3 . Lsgg. mit H-Ionen müßten je nach der Konzentration derselben auf den Zement wirken. HCl und HNO_3 , aber auch die viel schwächer dissoziierte Essigsäure haben den gleichen Einfluß, H_2SO_4 und HF wirken beträchtlich weniger. Für die schwache Wrkg. der beiden letzten liegt die Erklärung in der B. unl. Kalksalze, die mit der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure einen schwer angreifbaren Überzug bilden. Die große Wrkg. der Essigsäure läßt sich wohl auf einen katalytischen Einfluß zurückführen, der vielleicht gleichfalls mit der Löslichkeit des Zements in irgend einem Zusammenhang steht.

Im Gegensatz zu den SS. sind Lsgg. mit Hydroxytionen auf den erhärteten Zement ohne Einfluß, von günstigem aber auf den erhärtenden. Mit W. muß hydrolytische Spaltung einen fortwährenden Zerfall herbeiführen. Mit zunehmender OH-Konzentration aber nähert sich die Hydrolyisationsgeschwindigkeit der Null, weil die gleichfalls hydrolytisch abgeschiedenen Kolloidallsgg. der Kieselsäure und

der Tonerde bei Ggw. von Elektrolyten koagulieren und wie Leim oder Kleister ein weiteres Eindringen des W. in den Zement verhindern. Damit ist auch eine weitere Störung des Erhärtungsvorganges ausgeschlossen. Das Verhalten der Salzsägg. gegen erhärteten Zement hängt von dem Sinn der hydrolytischen Spaltung ab, ob mehr H- oder mehr OH-Ionen in Lag. sind. Kohlensäure Alkalien erhärten die Oberfläche auch noch wegen B. des unl. CaCO_3 . Nicht hydrolysierte Salze wie NaCl , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 etc. verhalten sich indifferent, wenn sie nicht wie MgCl_2 und MgSO_4 mit den Bestandteilen des Zements in der bekannten Weise chemisch reagieren. Auch Chlorkalk schadet dem Zement nicht, weil die abgespaltenen OH-Ionen die H-Ionen der unterchlorigen S. mehr wie neutralisieren.

Organische Fll. ohne H- oder OH-Ionen, wie Teer und Mineralöle, wirken dann stark auf den erhärteten Zement ein, wenn sie sauer geworden sind. Dichter Mörtel, namentlich wenn er an der Luft unter B. von CaCO_3 erhärtet ist, erweist sich auch gegen saure organische Fll. widerstandsfähig, Most und Wein ist den Zementbehältern nicht schädlich; um aber jede Veränderung auch der Flüssigkeiten, vor allem durch Verlust ihrer Phosphor- und Schwefelsäure ausschließen, überzieht man die Behälter mit saurem, weinsauerm Calcium. Dagegen ist Bier infolge seiner zahlreichen Säuren, vor allem der Kohlensäure nicht dazu angetan, in Zementgefäßen aufbewahrt zu werden, und am allerwenigsten, wenn es „sauer“ geworden ist, oder solange der Zement erhärtet. Über die Verwendung von Zementröhren für Kanal- und Ableitungswasser bestehen noch keine eindeutigen Beobachtungen. Schwefelverbb., sei es im Boden selbst oder wie bei Thermen im W., wirken stets schädlich, auch Metalle wie Pb und Zn, aber auch Fe, wenn W. zugegen ist, verderben infolge ihrer Oxydationsfähigkeit den Zement.

Man kann die Oberfläche des Zements dichter machen, wenn man sie mit Wasserglasalag., Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluorsilicaten, Stearinsäure und in Petroläther gelöstem Paraffin durchtränkt. Porenfrei wird sie dadurch nicht. Generelle Regeln für die Verwendung des Portlandzements lassen sich nicht angeben, und seine Benutzung darf erst nach vollständig vollendeter Abbindung und Erhärtung und nach genauer Prüfung von Fall zu Fall erfolgen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 704—7. 14/12. 1906. Stuttgart.)

LEMBACH.

E. Heyn, *Metallographische Untersuchungen für das Gießereiwesen*. Vf. verbreitet sich eingehend über den Nutzen, den metallographische Unters. der Metallgießerei bieten können. Er legt zunächst dar, daß die Anschauung, der Si-Gehalt des Roheisens sei die unmittelbare Ursache der Graphitausscheidung, irrig ist, und daß die von ihm (Z. f. Elektroch. 10. 491; C. 1904. II. 759) vertretene Auffassung die Erscheinungen besser u. umfassender erklärt. Dann wird die Graphitverteilung in Gußstäben u. ihr Einfluß auf die Biegezugfestigkeit besprochen und dabei das mkr. Gefüge von weißem u. grauem Roheisen, sowie von C-haltigem Ni und die Art der Entstehung des Gefüges an schematischen Bildern und Photographien von Schliffen erörtert. Zuletzt wird der schädliche Einfluß von O₂ auf Cu, insbesondere Sn-haltiges (HEYN und BAUER, Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 22. 137, Z. f. anorg. Ch. 45. 52; C. 1905. I. 52 u. 1633) u. die Wrkg. von P oder Zn oder verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeiten auf die Cu-Legierungen an Schliffen demonstriert. (Stahl u. Eisen 26. 1295—1301. 1/11. u. 1386—93. 15/11. [14/9.] 1906.

GRÖSCHUFF.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparateindustrie im Jahre 1905*. Bericht über die Fortschritte in dem genannten Zeitraum. (Die Chem. Ind. 29. 593 bis 598. 15/11. 619—26. 1/12. 647—56. 15/12. 1906. Frankfurt a./O.)

HAHN.

E. A. Mann, *Eine mögliche neue Handelsquelle für Alkohol*. Eine in West-

australien über weite Strecken Landes verbreitete Pflanze, die *Xanthorrhoea preissii*, hat ein Mark, das 9,19% Feuchtigkeit, 0,78% Fett, 2,83% Albuminoide, 35,93% Faser, 0,40% Asche und 50,87% Kohlehydrate (als Differenz ber.) enthält. Die Kohlehydrate bestehen aus 10,25% reduzierendem Zucker (als Dextrose ber.), 15,86% nicht reduzierendem Zucker (als Rohrzucker ber.) und 24,76% andere Kohlehydrate (als Differenz ber.). Eine Reinabscheidung der Zucker gelang nicht, bei der sehr glatt verlaufenden Fermentation aber wurden 18,3% des Markmehles in A. umgewandelt. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1076—78. 30/11. [21/8.*] 1906. Government-Lab. Perth, W. A.)

LEIMBACH.

Otto Pankrath, *Über den Einfluß verschiedener Brauwässer auf den Maischprozeß*. Die Unters. sind mit einem gipereichen Brunnenwasser und einem CaCO_3 -reichen Quellwasser angestellt. Berücksichtigt wurden die Ausbeuten der Schrotsortierungen, die Endvergärung und der N-Gehalt der Würzen u. Biere der Schrotsortierungen u. aus ursprünglichem Malze, dann das Verhalten der Hefe. Im Vergleich mit dest. W. wurde die Laboratoriumsausbeute des (Grob-) Schrottes stets erreicht u. teilweise sogar überschritten. Bei dem an CaCO_3 -reichen, aber gipsarmen W. blieben die Sudhausausbeuten gegenüber den Laboratoriumsfeststellungen trotz sorgfältiger Anslaugung der Treber zurück. Die Endvergärungen der Biere aus CaSO_4 -reichem Brunnenwasser waren um mehrere % geringer gegenüber denjenigen der Laboratoriumswürzen (dest. W.); die Gärungen zeigten guten Verlauf. Dagegen hielten sich die Endvergärungen der Quellwasserbiere (CaCO_3 -reiches W.) ungefähr in denselben Grenzen, wie die der Laboratoriumswürzen; die Hefen mußten häufig gewechselt werden, weil sie oft schon nach der 5. Führung nachließen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 680—83. 30/11. 691—94. 7/12. 1906. Frankfurt a/M. Brauerei HENNINGER.)

PROSKAUER.

E. Lauk, *Gersten der Ernte 1906*. Im Anschluß an seine früheren Analysen (Z. f. ges. Brauw. 28. 734; C. 1906. II. 1840) teilt Vf. die Ergebnisse von Unters. an 60 Gersten aus dem vorliegenden Jahre mit. Es befanden sich darunter solche aus Ober- u. Niederbayern, Unter-, Mittel- u. Oberfranken, Oberpfalz, Rheinpfalz, Württemberg, Ungarn, Böhmen, Mähren, Slowakei, Oberösterreich, Anatolien. Der Wassergehalt schwankte im Mittel zwischen 12,4—15,8%, die Eiweißmenge zwischen 10,05—13,32%, der Auflösungsgrad zwischen 17 und 51%. Außerdem sind die Ergebnisse von Sortierungsbest. mitgeteilt. (Z. f. ges. Brauw. 29. 642—47. 17/11. 1906. Weihenstephan. Brautechn. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

C. Lintner, *Über Malze mit abnorm langer Versüßungszeit*. Vf. spricht über Malze für dunkle Biere von bayrischem Charakter, welche beim Vermalzen im Laboratorium eine abnorme lange Versüßungszeit aufwiesen und daher für die Praxis ungünstig erschienen. Diese Malze enthalten halbsoviel koagulierbares Eiweiß, wie n. Malze, einen niedrigen Gehalt an Maltose in der Würze und dementsprechend einen hohen Gehalt an Nichtzucker. Langsam versüßende Malze haben sich in der Praxis ohne Schwierigkeiten verarbeiten lassen. Bestimmte Malze mit abnorm langer Versüßungszeit bei 70°, die aber bei 75° rasch versüßern, verdienen für Brauereizwecke eine gewisse Beachtung, namentlich für Herst. niedrig vergorener Biere. (Z. f. ges. Brauw. 29. 637—42. 17/11. 1906. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

S. Fokin, *Über die fermentative Spaltung der Fette*. Alle bisher bekannten Pflanzen, die in ihren Samen das fettspaltende Ferment, die Lipase, enthalten, sind giftig. Daher konnte man denken, daß die Alkaloide die Hydrolyse hervorzurufen

vermöchten. Nähere Unterss. jedoch widerlegten diese Vermutung. Den Alkaloiden kommt nur eine nicht aufgeklärte indirekte Rolle zu, hauptsächlich wirkt die Lipase.

Beim Keimen der fetthaltigen Samen wird kein Ferment produziert, jedoch die Wirksamkeit des vorhandenen Ferments um das Zwei- bis Dreifache erhöht. Je kleiner die Samen sind, desto leichter kann man die Erscheinung beobachten. — Die gleichen Veränderungen in der Aktivität des Ferments, welche das Keimen hervorrufen, können auch durch Einw. von kleinen Mengen sehr verd. Säurelsg. hervorgerufen werden. — Die Lipase der Pflanzen des Nordens unterscheidet sich von derjenigen des Südens durch die verschiedensten Eigenschaften: So zers. das Ferment der Samen von *Chelidonium majus* u. *Linaria purpurea* das Glycerid der Sebacinsäure, dasjenige von *Ricinus communis* ist unwirksam; in Bezug auf die Glykol- u. Erythritester der höheren Fettsäuren kann man zum Teil das Umgekehrte bemerken. Ebenso verschieden ist die Einw. von SS. oder diejenige des Keimprozesses auf die beiden Fermentarten.

Die einwertigen Alkohole von kleinem Molekulargewicht wirken auf die Lipase als Gift. Hieraus erklärt sich, daß der Oleinsäureamylester kaum, der Palmitinsäurecetylerster fast zur Hälfte durch das Ferment gespalten wird. Aromatische SS., wie Benzoe-, Naphthoesäure, wirken als Gift auf die Lipase, ebenso einige gewöhnliche SS., wie HCN, HNO₃.

Die Pflanzen sind gegen Zufälligkeiten durch einen recht großen Überschuß des Fermentes für den eigenen Gebrauch gesichert. Die vorhandene Menge überwiegt z. B. die notwendige bei *Chelidonium majus* um das 400—500-fache, bei *Ricinus communis* um das 150-fache.

Die Rk. der fermentativen Spaltung ist nicht umkehrbar und geht zu Ende, wenn man die Reaktionsprodd. entfernt. Sie wird durch die logarithmische Formel WILHELMYS bestimmt. Doch zeigt sich diese Gesetzmäßigkeit nur beim Arbeiten mit großen MM. Bei Verwendung von kleinen MM. konnten störende Nebenerscheinungen bisher nicht beseitigt werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 858—78. 1/12. 1906. Charkow. Lab. d. Technolog. Inst.) LUTZ.

A. Binz und G. Schroeter, *Notizen zur Theorie des Färbens*. Die Vff. erinnern daran, daß sie bereits 1902 auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen chinoider Konstitution und *Färbevermögen* aufmerksam gemacht haben. Unter Bezugnahme auf die Abhandlung von RICH. MEYER und JOH. MAIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2972; C. 1903. II. 1030), wonach Azobenzol-p-sulfosäure im Vergleich mit Spritzgelb, Helianthin, Echtgelb in saurer Lsg. ziemlich schwach färben soll, erklären die Vff., daß nach ihren Verss. Azobenzol-p-sulfosäure, ebenso wie die m,m'-Disulfosäure durch Wolle dem Bade rasch und fast vollständig entzogen wird u. satte goldgelbe Töne liefert. Die tinktorielle Kraft der Azobenzol-m,m'-disulfosäure ist etwa von derselben Größenordnung wie diejenige der Indigo-disulfosäure. Die Ausfärbungen auf Wolle können durch h. W. nicht vollkommen entfärbt werden, wohl aber durch $\frac{1}{10}$ -n. Glaubersalzlsg. Es liegen hier Färbungen durch bloße Salzbildung vor, welche durch doppelten Umsatz mit Na₂SO₄ rückgängig gemacht werden. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 421—22. 15/11. 1906.) PRAGER.

H. Pomeranz, *Zur Theorie der Bildung der Azofarbstoffe auf der Faser*. Vf. bespricht den Verlauf der Rk. zwischen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. β -Naphtholnatrium auf der Faser; er erläutert insbesondere die Wrkg. des Seifengehaltes der Naphtholpräparation, sowie die Bedeutung der Beseitigung freier Salzsäure in der Diazolsg. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 425—26. 15/11. 1906. Zawiercie.) PRAGER.

J. Petrow, *Über die Firnisse aus Mohn-, Sonnenblumen- und Hanföl*. Sonnenblumen und Mohnöl lassen sich nach den Verss. des Vf. in der für Leinöl üblichen Weise nicht als Firnis verwenden. Dagegen nahm gekochtes Hanföl mehr Sauerstoff auf, und war weit schneller trocken, als gekochtes Mohn- oder Sonnenblumenöl. Durch Verss. mit Lein- und Hanföl fand Vf. bestätigt, daß durch Lösen von Sikkativ, besonders von harzsaurem Mangan, bereits aus rohem Öl gute Firnisse zu erhalten sind. — Zur Prüfung eines Firnisses benutzt Vf. eine kleine Glaspipette mit Gummiballon, durch die er je 5 Tropfen des zu prüfenden Firnisses auf ein mit einem Diamanten auf Fensterglas gezeichnetes Quadrat fallen läßt. Die Öltropfen werden alsdann möglichst gleichmäßig auf das ganze Quadrat verteilt und die Glasplatten während des Trocknens absolut horizontal gestellt, was auf einem Brett (oder Glastafel) mit Hilfe von Dreieck und Libelle leicht zu erreichen ist. — Zur Bestimmung der O-Aufnahme wurden etwa 3 g der Öle in leichten, niedrigen Wägegläschen von 4 qcm Durchmesser anfangs täglich, später alle 5 Tage gewogen. Rohe Mohn-, Sonnenblumen- und Hanföle zeigten eine fast gleiche, sehr geringe O-Aufnahme, die nur bei gekochtem Hanföl eine Steigerung erfuhr. (Seifensiederzeitung 33. 921—23. 24/10. 972—73. 7/11. 992—94. 14/11. u. 1073—74. 28/11. [17/8.] 1906.)

ROTH-Cöthen.

Henry Mayer, *Die Herstellung der Formaldehydharze und deren technische Verwendung*. Phenol u. Derivate sowie α -Naphthol liefern bekanntlich mit Formaldehyd bei Ggw. einer Säure harzähnliche Kondensationsprodd., die neuerdings Handelsprodd. geworden sind. Vf. beschreibt ihre Herstellung, z. B. aus 40 Teilen Phenol, etwa der gleichen Menge Formaldehyd und 20 Teilen HCl, welches Gemenge dann, mit W. verd., auf etwa 90—95° erhitzt wird. Von Bedeutung ist die Menge des angewandten Verdünnungsmittels (W. oder A.). Bei zu geringen Mengen desselben entstehen z. B. 2 Harzkörper, ein beständiges, in A. l. α -Harz und ein technisch unverwendbares β -Harz. Die Kunstharze besitzen einen penetranten Geruch, der durch einen Riechstoff verdeckt werden muß, da er sich nicht beseitigen läßt. Jedenfalls sind auf diesem Gebiete noch weitere Verss. erforderlich, um wirklich geeignete Ersatzstoffe für die Naturprodd. zu schaffen. (Seifensiederzeitung 33. 1029—30. 21/11. [9/8.] 1906.)

ROTH-Cöthen.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 40a. Nr. 175883 vom 4/12. 1904. [16/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170566 vom 8/3. 1904; vgl. C. 1906. II. 836.)

Albert H. Rasche, Berlin, *Verfahren zum Auslaugen von Gold mittels Cyankaliumlösung in einem sich nach unten verzweigenden Auslaugebehälter*. Die Arbeitsweise bei Ausführung des Verf. gemäß dem Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß das in dem unteren Teil des Auslaugebehälters sich ansammelnde Gut dort durch eine Öffnung entnommen und außen um den Auslaugebehälter herum nach oben in diesen Behälter zurückgeführt wird. Hierdurch wird jede Störung der Ruhe der Laugefl. durch den Betrieb der Fördervorrichtung, die gemäß dem Hauptpatent im Inneren des Auslaugebehälters angeordnet war, vermieden, und der Innenraum des Behälters selbst vollständig freigelegt.

Kl. 40a. Nr. 175884 vom 6/7. 1905. [16/10. 1906].

Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Reinigung der nach*

Patent 97 943 hergestellten Lösungen von Blei- oder Silbererzen in Chloridschmelzen. Das Verf. des Pat. 97 943 (vgl. C. 98. II. 739) verläuft glatt, wenn die zu behandelnden Erze keinen größeren Gehalt an Schwefel- u. Kupferkies besitzen, da auch diese Sulfide zum Teil dem Verwandlungsprozeß in Chloride unterliegen und bei dem späteren Zusatz von Zink zur Schmelze zum Teil zu Metall, zum Teil zu Chlorür reduziert werden. Um dies zu vermeiden, wird nunmehr das in die Schmelze übergegangene Eisen und Kupfer durch Zusatz von Oxyden des Bleies oder Zinks oder beider als in der Schmelze wl. und nicht reduzierbares Oxyd ausgefällt. *Blei- und Zinkoxyd* können entweder in reinem Zustande oder in Form von *Galmei*, gerösteter *Blende*, *Zink-* oder *Bleiasche* oder entsprechenden *Krätzen* den Schmelzen zugesetzt werden. Solche Krätzen entfallen z. B. bei der Entsilberung des Werkbleies durch Zink (z. B. *Reichschaum*); an Stelle der endgültigen Reduktion mittels Zink können dann Blei und Silber auch mittels der Elektrolyse gewonnen werden.

Kl. 40a. Nr. 175 885 vom 26/7. 1905. [15/10. 1906].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Vergrößerung der Ausbeute sowie zur Beschleunigung und Belebung der Reaktion bei der aluminogenetischen Darstellung von kohlenwasserstofffreiem Chrom oder Mangan.* Bei Verwendung von niederen Oxydationsstufen des Chroms u. Mangans zur Darst. der kohlenstofffreien Metalle durch Reduktion mittels Aluminiums verläuft die Rk. zu träge, bei der Verwendung höherer Oxydationsstufen zu stürmisch; beides hat Übelstände zur Folge. Diese werden nun dadurch vermieden, daß den in bekannter Weise als Hauptmasse verwendeten niederen Oxydationsstufen des Chroms und Mangans ein geringer Teil einer höheren Oxydationsstufe dieser Metalle (auch in Form ihrer Salze) oder eines anderen in die Legierung aufzunehmenden Metalles zugemischt wird.

Kl. 40a. Nr. 176 456 vom 10/3. 1905. [18/10. 1906].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Entsinnen von Weißblechabfällen mittels Chlors.* Um das bekannte Entsinnen von Weißblechabfällen mittels trocknen Chlors wirkungsvoller zu gestalten, wird nun das Chlor unter wechselndem Druck, insbesondere aber unter steigendem Druck auf die Blechabfälle zur Einw. gebracht, wobei letztere vorteilhaft in Form von mechanisch zusammengepreßten Paketen zur Verwendung kommen. Dabei können die Reste des entstandenen *Zinnchlorids* und des unverbrauchten *Chlors* durch Druckwechsel unter Zuhilfenahme inerte Gase aus dem Reaktionsbehälter entfernt werden.

Kl. 40a. Nr. 176 457 vom 15/3. 1905. [18/10. 1906].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Erzielung von schwer rostendem Eisenblech bei dem Entsinnen von Weißblechabfällen unter Benutzung des trocknen Chlorierungsverfahrens mit nachfolgender Waschung.* Um bei dem bekannten trocknen Entsinnungsverfahren mittels Chlor ein nicht rostendes Eisenblech als Rückstand zu gewinnen, wird nun vor dem Auswaschen der letzteren mittels W. das gebildete *Zinnchlorid* und das überschüssige *Chlor* erst vollständig aus dem Reaktionsbehälter entfernt. Auch kann noch eine Nachwaschung mit einer alkal. Lauge vorgenommen werden.

Kl. 40b. Nr. 176 279 vom 6/5. 1905. [18/10. 1906].

Fritz Dannert, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metalllegierungen.* Um bisher überhaupt nicht oder doch nur in geringen Prozentsätzen zu vereinigende Metalle zu legieren, werden nun solche Metalle dadurch miteinander vereinigt, daß man in Metall- oder Legierungsflüsse Schmelzen von Metalloxyden mit Glas oder

Glas, welches mit Metalloxyd oder Metalloxyden überfüllt ist, einsetzt. So kann man eine aus den bisher nicht zu vereinigenden Metallen *Blei u. Kupfer* bestehende *Legierung* in jedem Verhältnis herstellen, wenn man irgend ein Bleioxyd, mit Glaspulver gemischt, einschmilzt u. davon — eine Art *Fritte* — nach Bedarf in einen Kupferfluß einsetzt.

Kl. 40^a. Nr. 175886 vom 30/3. 1905. [9/10. 1906].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur elektrometallurgischen Darstellung kohlenstofffreier Metalle oder Metallegierungen durch Einwirkung von Siliciden auf Oxyd oder basisches Silicat des darzustellenden oder der zu legierenden Metalle*. Das Verf. besteht darin, daß die Rk. zwischen Silicid und Oxyd, bzw. Silicat in einem elektrischen Ofen vorgenommen wird, dessen Elektroden aus dem *Silicid* bestehen, während als Elektrolyt geschmolzenes Oxyd oder basisches Silicat der darzustellenden oder der zu legierenden Metalle dient. Unter der Wirkung der Stromwärme schmelzen die Elektroden nach und nach bei der Berührung mit dem Elektrolyten, der das Silicium oxydiert, und es wird eine Menge kohlenstoffreies Metall erzeugt, welches zu der bei der Schmelzung der Elektroden entstehenden Metallmenge hinzukommt.

Kl. 40^a. Nr. 177358 vom 30/10. 1904. [9/11. 1906].

Nicolas Henri Marie Dekker, Paris, *Verfahren zur Reduktion der schwefel-, arsen- oder antimohnhaltigen Metallerze auf elektrolytischem Wege durch nascierenden Wasserstoff auf der durch Ers bedeckten Kathode*. Um eine ergiebige Reduktion der genannten Erze mittels des elektrolytisch erzeugten, *nascierenden Wasserstoffes* zu erzielen, werden die Erze in dünner Schicht auf den Oberflächen der Kathoden in Bewegung erhalten. Dies geschieht vorteilhaft dadurch, daß die Elektroden parallel zueinander und zu einer Seitenwand des rotierenden, geschlossenen, elektrolytischen Behälters angeordnet sind, so daß die feingemahlenen Erze bei der Rotation des Behälters durch die von den Elektroden gebildeten Zwischenräume im Behälter hochgehoben werden und in dünner Schicht auf den Elektroden wieder herabgleiten, wobei durch diese Schicht der elektrische Strom ziemlich gleichmäßig auf der ganzen Fläche hindurchzieht und der nascierende Wasserstoff mit allen Teilen des Erzkleins in Berührung kommt. Als Elektrolyt dient eine 10prozentige Lsg. von schwefeliger S. oder eine gleichwertige Lsg. von Alkalihydraten.

Kl. 53^a. Nr. 177882 vom 2/3. 1906. [8/11. 1906].

Alfred Beddies, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von fermentierten Käseprodukten*. Zur Herst. eines neuen Käseprod. wird *Traubensucker* enthaltende *Milch* mit *Weinhefe* vergoren u. die nach Zusatz von *Magerkäse* erhaltene M. in trockener Form zur Nachreife gebracht.

Kl. 53^k. Nr. 175044 vom 29/10. 1903. [4/10. 1906].

Johannes Preiß, Kopenhagen, *Verfahren zur Sterilisierung von Flüssigkeiten mittels stark absorbierbaren Lichts*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die zu sterilisierende Fl. um eine *stark aktinische Lichtquelle* (*Starkstromfunken- oder -bogenlichtquelle*) derart in dünner Schicht verteilt wird, daß sich die Lichtquelle praktisch im Zentrum ihrer Hauptemissionsebene, in dieser also in überall gleichem Abstand von der Flüssigkeitsschicht befindet, welche so dünn als möglich gemacht wird. Hierdurch wird eine vollkommene und überall gleichmäßige Durchstrahlung und damit eine entsprechende Sterilisierung erzielt.

- Bülw, C. 280.
Campbell, F. H. 213.
Carraasco, O. 299.
Casares, J. 294.
Charitschkow, K. 294.
295.
Chantard, J. 297.
Ciamician, G. 238.
Coffin, F. B. 221.
Courant, St. 264.
Cowley, R. C. 303.
Crépieux, P. 242.
Crosland, P. F. 257.
Crossley, A. W. 239.
Curtius, Th. 278.
Curry, B. E. 226.
v. Czadek, O. 288.
Dale, H. H. 279.
Dannert, F. 315.
Davis, O. Ch. M. 223.
Dekker, N. H. M. 316.
Diels, O. 235.
Dolezalck, F. 221.
Dony, O. 207.
Duré, M. 290.
Ebbinghaus, K. 204.
Elschner, C. 293.
Fickendey, E. 288.
Fiederer, M. 218.
Finckh, K. 221.
Fischer, E. 258.
Fleischmann, F. 214.
Fogy, D. 292.
Fokin, S. 312.
Fosse, R. 279.
Gallo, P. 246.
Gaubert, P. 214.
Gin, G. 316.
Glover, W. H. 226.
Goldschmidt, Th. 315.
Grassi, G. 237.
Green, A. G. 257.
Gröger, M. 221.
Guichard, M. 223.
Guigues, P. 309.
Gutbier, A. 224.
Guttman, F. L. 201.
Gutzeit, E. 302.
Haber, F. 214.
Hantusch, A. 226.
Happel, H. 206.
Hartley, W. N. 296.
Harzer, A. 251.
Hering, E. 201.
Hers, W. 247.
Heyde, A. 242.
Heydenreich, K. 299.
Heyn, E. 311.
Hileman, A. 302.
Himmelbauer, A. 292.
Hoffmann, G. 219.
Houston, B. A. 210.
Hutton, R. S. 228.
Jessen, H. 247. 248.
Jolles, A. 308.
Jorissen, W. P. 295.
Kahlenberg, L. 220.
Kaniewski, B. 207.
Kauffmann, H. 226.
Kaufmann, M. 284.
Kayser, G. 252.
Kinoshita, S. 219.
Kitchin, E. St. 291.
Koch, K. R. 293.
König, B. 263.
Kötsz, A. 228. 248.
Kordysch, L. 209.
v. Kostanecki, St. 259.
260. 262. 263. 264.
265.
Kostytchew, S. 283.
Kreiss, H. 306.
Ladenburg, E. 211.
Lampe, V. 259. 260.
Lauk, E. 312.
Lawrie, J. W. 231.
Lecomte, O. 310.
Lehmann, E. 211.
Lemoult, P. 236.
Levi, M. G. 212. 291.
296.
Lienau, D. 289.
Lindemuth, H. 282.
Littner, C. 312.
von Lippmann, E. O.
281.
Lots, W. 253. 254.
Ludwinowsky, S. 266.
Mo Daniel, A. S. 220.
Magne, H. 284.
Makoweski, A. 302.
Manaresi, A. 285.
Mann, E. A. 311.
Marckwald, W. 246.
Matthes, H. 308.
Mayer, H. 314.
Massuccelli, A. 303.
304.
Mech, H. 245.
Michels, A. 248.
Mieg, W. 267.
Moir, J. 299.
Moldenhauer, W. 215.
Mühlinghaus, P. 241.
Müller, A. 233.
Müller, C. 277.
Müller, E. 209.
Mylus, B. 247.
Nasini, R. 296.
Neogi, P. 235.
Neumann, R. O. 287.
Pankrath, O. 312.
Parravano, N. 222.
Paschen, F. 201.
Paul, D. M. 246.
Paul, L. 242.
Perciabosco, F. 282.
Pescheck, E. 303.
Petrov, J. 314.
Piettre 284.
Pils, F. 289.
Pirinski, A. 231.
Pittini, A. 283.
Plancher, G. 285. 299.
Pomeranz, H. 313.
Precht, J. 221.
Preis, J. 316.
Pring, J. N. 228.
Prior, E. 307.
Puschin, N. 305.
Quensel, P. D. 291.
Rakowski, A. 205.
Rakusin, M. 284.
Rammstedt, O. 308.
Rasche, A. H. 314.
Ray, P. Ch. 235.
Reiff, H. J. 210.
Reitmair, O. 289.
Renouf, N. 239.
Reverdin, F. 242.
Riesenfeld, E. H. 219.
Robertson, T. B. 207.
Rohland 310.
Rosenthaler, L. 297.
298.
Rossi, F. 285.
Rüdiger, H. 311.
Rupe, H. 253. 254.
Rupp, E. 304.
Salomone, G. 306.
Sammia, J. L. 207.
Schilling, O. 201.
Schmidlin, J. 255. 257.
Schoorl, N. 300.
Schroeter, G. 313.
Schüler, P. 249. 251.
Scurti, F. 281. 282.
285.
v. Seelhorst, C. 288.
290.
Seifert, W. 286.
Shepherd, F. G. 252.
Silber, P. 238.
Sinnatt, F. St. 303.
von Smoluchowski, M.
203.
Stadlinger, H. 307.
Stark, J. 219.
Stepanow, A. 300.
Statzer, A. 281. 289.
Suhl, R. 240.
Szilárd, B. 223.
Tambor, J. 262. 266.
Thompson, J. 278.
Tilden, W. A. 252.
Tollens, B. 289.
Trautz, M. 209.
Türk, F. 297.
Van Hove, Th. 234.
Verneull, A. 216.
Vila 274.
Visser, H. L. 302.
Völts, W. 290.
Volhard, J. 290.
Walter, B. 225.
Wedekind, E. 242.
Weinberg, B. 211.
Weinland, R. F. 218.
Werner, E. A. 244.
Willows, R. S. 225.
Willstätter, R. 267.
273.
Winterson, W. G. 291.
Woernle, M. 224.
Wohlers 219.
Wollenweber, W. 243.
Wyroubow, G. 216.
Young, S. 208.
Zambonini, F. 297.
Zinke, Th. 240.
Zörnig, W. 228.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schlusse der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

10. Januar 1907.

- 8a. G. 21427. **Woll- und Halbwollgarne, Verfahren zum Vorbereiten von — in Kötterform für die Behandlung von Bleich-, Färb- und Ähnlichen Flüssigkeiten.** Henry Giesler, Molsheim i. Els. 3.6. 1906.
121. C. 13795 und C. 13862. **Wasserstoffsuperoxyd, Verfahren zur Gewinnung von —.** Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg. 14/7. 1905 u. 9/8. 1906.
121. S. 22662. **Jod, Verfahren zur Extraktion von in Freiheit gesetztem — aus Laugen.** Société Française La Norgine, Paris. 20/4. 1906.
121. B. 89204. **Alkalidicarbonat, Verfahren zur Darstellung von — durch Behandlung der ent-**

Klasse:

- sprechenden wasserfreien Monocarbonate mit Kohlendioxyd und eine diesem äquimolekulare Menge Wasserdampf enthaltenden Gasen. Dr. Joh. Behrens, Bremen. 14/2. 1906.
12q. A. 12281 u. A. 12285. **Indophenolreihe, Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der —. A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 12/8. 1906.**
22a. F. 21471. **Polyazofarbstoffe, Verfahren zur Herstellung von schwarzen — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12/3. 1906.**
26d. D. 15450. **Braunkohlengeneratorgas, Verfahren, — für die Fortleitung auf weitere Strecken und für Motorenbetrieb geeignet zu machen.** Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft u. Dr. Julius Bueh, Dessau. 14/12. 1904.

- Klasse:**
 28a. W. 25701. Gerben, Verfahren zum — von Häuten und Fellen; Zus. z. Anm. W. 24017. Dr. Arthur Weinschenk, Malos. 7/6. 1906.
 57b. M. 28787. Platinonbad, Alkalichlorid und freie Säure enthaltendes —, Fritz Michel, Pforzheim. 22/12. 1905.
 78c. R. 22800. Nitroglycerinsprengstoffe, Verfahren zur Herstellung plastischer —. Rheinische Dynamitfabrik, Köln. 10/2. 1906.
 14. Januar 1907.
 81. B. 42327. Farbstoffe, Verfahren zum Abziehen von — von gefärbten Textilfasern. Badische Anilin- und Soda Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/2. 1906.
 12h. B. 42350. Lichtbogen, Verfahren zur Erzeugung beständiger langer — und deren Verwendung zu Gasreaktionen; Zus. z. Anm. B. 40300. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/2. 1906.
 12i. B. 41791. Salpetersäure, Verfahren zur Konzentration von — mittels wasserbindender Salze. Dr. Oskar Boeters u. Richard Wolfenstein, Charlottenburg. 18/12. 1905.
 12p. F. 21835. 4-Antipyrildimethylamin, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Höchst a. M. 30/5. 1906.
 12q. C. 14298. 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfo-phenolester, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 26/1. 1906.

- Klasse:**
 12q. F. 21821. Anthrachryson und Formaldehyd. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Höchst a. M. 25/6. 1906.
 12q. F. 21822. Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxy-anthrachinone, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Höchst a. M. 25/6. 1906.
 12q. F. 21823. Anthrachinonreihe, Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Höchst a. M. 25/6. 1906.
 12q. F. 21924. Alkaminester der Salicylsäure, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Höchst a. M. 23/5. 1906.
 12q. K. 82070. Thioalicylsäure (SH:COOH = 1:4), Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 16/5. 1906.
 30h. B. 22670. Produkt aus Paraffinen, Verfahren zur Herstellung eines wasserbindenden, verstrechbaren — insbesondere aus Vaseline. Dr. Paul Runge, Hamburg. 27/4. 1906.
 39b. H. 36711. Plastische Massen, Verfahren zur Herstellung hornartiger — aus Keratinsubstanzen, wie Horn, Haaren u. dgl. Dr. Julius Hofmeier, Krolsbach bei Graz. 15/12. 1906.
 53d. M. 28978. Kaffeebohnen, Verfahren zur Gewinnung koffeinfreier —; Zus. z. Anm. M. 28450. Kaffee-Handels-Aktiengesellschaft, Bremen. 18/1. 1906.

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

Insbesondere:

Dampfmaschinen
 Dampfüberhitzer
 Dampfkessel
 Destillierblasen
 Duplexpumpen
 Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmaschinen
 Extraktions-Apparate
 Filterpressen
 Gas-Kompress u. -Ver-
 flüssigungspumpen
 Hydraulische Pressen
 Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
 Arbeiten
 Kompressoren
 Luftpumpen
 Membranpumpen
 Pumpen aller Art
 Rührwerkapparate

Vakuum-Apparate
 Vakuum-Trocken-
 schränke u. Trocken-
 apparate
 Vorwärmer
 Wasserreinigungen
 Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

Liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglichster und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]



**Knet- & Misch-
 Maschinen**
 für die chemische u.
 Nahrungsmittel-Industrie
Draiswerke
 G. m. b. H.
 Mannheim-Waldhof.

[127]

Gut erhaltener kompletter, kupferner Vakuumeindampfapparat

mit Einspritzkondensator u. Naßluftpumpe
 für nichtschäumende Flüssigkeit, stündl.
 Leistung ca. 1 cbm Wasserdampfung,
zu kaufen gesucht.

Angeb. unter „D. F. 104“ an Pozsonyi
 & Berger, Berlin W. 50. [158]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie,
 wissenschaftliche u. technische
 Zwecke. [148]

**Braunstein bis 98 %
 Flußspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
 nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
 mahlwerke,

Arnstadt i. Th. [134]

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Fritsch (H.), Holzsanhüllung für Porzellanreischalen 317.
Körner (Th.), Zentrifuge 317.
Zenghella (C.), App. für Auflösung und Verdampfung zur Trockne 317.
Lens (W.), App. für Mikrophotographie 317.
Pannertz (F.), Bürettenanordnung 318.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Bogdan (P.), Polymerisation von Flüssigkeiten 318.
Bell (J. M.) u. Cameron (F. K.), Fließen von Flüssigkeiten durch capillare Räume 318.
Hawley (L. F.), Identifikation fester Phasen 319.
Hinrichs (G. D.), Atomgewichte 319.
Fuchs (K.), Kontinuität der Aggregatzustände und d. Krystalle 319.
Michaelis (L.) und Pincussohn (L.), Kolloidumhüllung. Ultramikroskopische Beobachtungen 320.
Travers (M. W.) und Usher (F. L.), Ver-

halten von Stoffen bei ihrer krit. Temperatur 320.

Haber (F.) u. Fleischmann (F.), Knallgaskette 320.
Haber (F.) und Foster (G. W. A.), Knallgaskette 320.
Haber (F.), Patterson (W. H.) und Maitland, Knallgaskette 321.
Jones (H. C.), Ringham (E. C.) und Mc. Master (L.), Leitfähigkeit und innere Reibung von Salzlsg. in W, CH_3OH , A. und Aceton 321.
Malcolm (H. W.), Durch elektr. Endosmose in Kolloiden erzeugte Doppelbrechung 321.

Anorganische Chemie.

Levi (M. G.) u. Voghera (M.), Elektrolyt. Bildung der Hyposulfite 322.
Levi (M. G.) u. Migliorini (E.), Zers. der Persulfate 322.
Ferchland (P.), Elektrolytisches Chlor 322.
Nasini (B.) u. Anderlini (F.), Versuche mit der kaltwarmen Röhre im elektr. Ofen 323.

Dufour (A.), Spektren des H 323.
 Nabokich (A. J.) und Lebedeff (F. A.), Oxydation des H durch Bakterien 323.
 Fokin (S.), Rolle der Metallhydride bei Reduktionsrkk. 324.
 Taber (W. C.), Löslichkeit von CaSO_4 in phosphorsauren Legg. 324.
 Hönigschmid (O.), Zirkoniumsilicid und Titansilicid 324.
 Stansbie (J. H.), Einfluß kleiner Mengen von Grundstoffen im Cu auf seine Rkk. mit HNO_3 324.
 Antonow (G.) und Malyschew (B.), Vorgänge beim Lösen von Cu oder CuO in KOH 325.
 Dawson (H. M.), Ammoniakalische Kupferlösungen 325.
 Kurnakow (N.) u. Kusnezow (A.), Natriumcadmide 325.
 Guertler (W.), Elektr. Leitfähigkeit der Legierungen 326.
 Shepherd (E. S.) u. Blough (E.), Kupfer-Zinn-Legierungen 327.

Organische Chemie.

Bone (W. A.), Drugman (J.) u. Andrew (G. W.), Explosive Verbrennung von K-W-Stoffen 328.
 v. Braun (J.) u. Beschke (E.), 1,4-Halogenäther und 1,4-Dihalogenverb. des Butans 328.
 v. Braun (J.), 5-Bromönanthylsäure 329.
 Menschutkin (B.), Molekulare Verb. von CaCl_2 329.
 Windaus (A.) u. Hauth (A.), Stigmasterin, ein Phytosterin aus Calabarbohnen 329.
 Lewkowitsch (J.), Verseifungsprozeß 330.
 Price (Th. S.) u. Twiss (D. F.), Elektrolyt. Darst. der Dialkyldisulfide 331.
 Tschelinzew (W.), Thermochem. Unters. der Zers. von magnesiumorgan. Ätherkomplexen durch W. 331. — Bildungswärme der magnesiumorgan. Verb. aus den Elementen u. Wärmetönung ihrer Darstellungsk. 331.
 Petrenko-Kritschenko (P.) und Kant-schew (W.), Bildungsgeschwindigkeit der Ketoxime 331.
 Werner (E. A.), Einw. der Bernsteinsäure auf Kaliumdichromat. Schwarze Modifikat. des Chromsesquioxyds 331.
 Guareschi (I.), Derivate der β -Keton säuren 332.
 Paal (C.) u. Weidenkaff (E.), Anwend. der Grignardschen Rk. auf Asparaginsäureester 333.
 Irvine (J. C.) u. Moodie (A. M.), Addition von Alkylhaloiden an alkylierte Zucker und Glucoside 333.
 Werner (E. A.), Verb. aus Thiocarbamid und KJ 334.
 Menschutkin sen. (N.), Geschwind. chem. Umsets. in den Polymethylenreihen 334.
 Swarts (F.), Bildungswärme organ. Fluorverb. 334.

von Ostromisslensky (I.), Modifikationen des o-Nitrotoluols 334.
 Wedekind (E.) u. Fröhlich (E.), Aktivierung der Äthylmethylbenzylphenylammoniumbase 334.
 Piccolini (G.) und Delpiano (A.), Cyanacetylmethylnochloraniline und entsprechende Oxamsäuren 335.
 Alway (F. J.) u. Gortner (R. A.), Kondens. d. Nitroanilins. p-Nitrosobenzaldehyd 336.
 v. Braun (J.) und Beschke (E.), Darst. aromatischer Sulfonarnstoffe mit H_2O_2 337.
 Lemoult (P.), Verbrennungs- und Bildungswärmen cyclischer Stickstoffverb. 337.
 Lehmann (O.), Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung 338.
 Anselmino (O.), Einw. von Phenolen auf Trichloressigsäure 339.
 Law (H. D.), Elektrolyt. Redukt. v. aromat. Aldehyden 339. — Einfluß der Elektroden bei elektrolyt. Redukt. 340.
 Vorländer (D.), Schmelzen u. Krystallisieren 340.
 v. Lendenfeld (H.), Kondens. v. Terephthalaldehyd mit Ketonen 341.
 Reverdin (F.) u. Bucky (A.), Nitrirung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetanilids 342.
 Stadnikow (G.), Kupferseise der Phenylaminoessigsäure 342.
 Mühlhausen (G.), Bildung des Phenylacetyls 343.
 Henrard (J. Th.), Hydroanethol 343.
 Kay (F. W.) und Perkin jun. (W. H.), Cyclopentanon-4-carbonsäure und Cyclohexanon-4-carbonsäure 343.
 Semmler (F. W.), Bucoocampher (Diosphenol) 344.
 Molr (J.), Derivate des Diphenols 344. — Benzidinohromat etc. 344.
 Schmidlin (J.), Schwefelhaltige basische Triphenylmethanfarbstoffe 345.
 Ullmann (F.) u. Densler (W.), o-Aminobenzophenonderivate 346.
 Carraseo (O.) u. Padoa (M.), Bild. u. Zers. d. Indolkerns durch katalyt. Einw. v. Ni 348.
 Ellinger (A.) u. Flamand (C.), Einw. von Chlf. und KOH auf Skatol 348.
 Dimroth (O.) und Aickelin (H.), 5-Oxy-1,2,3-triazole 349.
 Meyer (H.), Alkylierung der Pyridone 349.
 v. Braun (J.), Müller (C.) u. Beschke (E.), Cyclische Imine 350.
 v. Braun (J.) u. Schmits (E.), Umwandlung des Conlins in Dichloroctan und Dibromoctan 351.
 Laeroix (H.), Chininformate 352.
 Lees (F. H.) und Tutin (F.), Verwandlung v. Morphin u. Kodein in optische Isomere 352.
 Knorr (L.) u. Hörlein (H.), Umwandlung des Chlorokodids in Pseudokodein 352. — Methylmorphinmethin 353.
 Scholtz (M.), Alkaloideder Pareirawurzel 354.
 Stollé (E.) u. Weindel (A.), Dihydrasidchloride substituierter Benzoesäuren 354.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 5.

30. Januar.

Apparate.

Hans Fritsch, *Holzmühlung für Porzellanreibschalen.* Diese paßt sich genau der äußeren Form einer vorhandenen Reibschale an (etwaige Lücken werden mit Gummistreifen ausgefüllt) und trägt an ihrem Boden drei kleine Spitzen, welche ein Drehen oder Verschieben des Ganzen während des Reibens verhüten, wodurch das Arbeiten sehr erleichtert wird. (Chem.-Ztg. 30. 1158. 21/11. 1906.) HAHN.

Th. Körner, *Eine neue Zentrifuge für Laboratorien.* Die neue Zentrifuge enthält eine geschlossene, 150—500 ccm fassende Trommel mit einem Loch im oberen Boden, durch welches die zu schleudernde Fl. eingefüllt wird. Die Trommel ist abnehmbar u. mit der senkrechten Schneckenradwelle verbunden, von welcher sie in bekannter Weise angetrieben wird. Durch das Loch wird ein dünnes Messingröhrchen eingeführt, an dessen einem, im Innern der Trommel befindlichen Ende eine horizontale, halbkreisförmige Biegung angebracht ist. Dieses Röhrchen ist in seitlicher Richtung verschiebbar. Sobald die Zentrifuge so lange gearbeitet hat, daß man den Trennungsvorgang als beendet ansehen kann, verschiebt man das Röhrchen nach der Seite, wodurch das im Innern der Trommel befindliche Ende in die bewegte Fl. eingetaucht, und diese in dem Röhrchen in die Höhe u. in das unter das andere Ende gestellte Becherglas getrieben wird. — Die Zentrifuge (Abbildung im Original) wird von der Firma ARTHUR MEISSNER in Freiberg i. Sa. in 3 Größen geliefert. (Pharm. Zentr.-H. 47. 997—98. 29/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

O. Zenghelis, *Apparat für die Auflösung und Verdampfung zur Trockne.* Zum raschen Auflösen u. Abdampfen besonders bei technischen Analysen empfiehlt Vf. einen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin nach seinen Angaben angefertigten App., welcher aus einem 300—400 ccm fassenden PHILIPP-
schen Becher mit Ausguß besteht; derselbe besitzt symmetrisch zu beiden Seiten des Ausgusses 3 cm vom Rande entfernt zwei sich gegenüberliegende Löcher, deren Ränder, um Versprützen zu verhüten, nach innen gebogen sind. Der Becher wird mit einem durchbohrten Uhrglas (konkave Seite nach unten) bedeckt und durch das Loch ein unten zugespitzter Glasstab gesteckt, welcher durch eine Verdickung so darin gehalten wird, daß seine Spitze etwa 1 cm vom Boden des Kolbens entfernt bleibt. Der App. kann direkt auf dem Sandbad oder der Asbestplatte oder am zweckmäßigsten im Asbestluftbad nach Dr. JUNGHOLM erhitzt werden und hat sich gut bewährt. (Z. f. anal. Ch. 45. 758—60. Desbr. 1906. Athen. Chem. Lab. der Univ.) DITTRICH.

Wilhelm Lenz, *Ein Apparat für Mikrophotographie.* Der nach den Angaben des Vfs. von W. u. H. SEIBERT in Wetzlar hergestellte und im Original abgebildete App. ist vertikal gebaut u. zeichnet sich durch große Stabilität sowie billigen Preis aus. Sein Hauptvorteil besteht darin, daß er direkt mit dem eingestellten

Mikroskop in Verbindung gebracht werden kann, ohne daß letzteres von der Stelle gerückt zu werden braucht. Er ist besonders für gerichtliche Unterss. bestimmt. Bestiglich der Anfertigung von Zeichnungen nach den Mikrophotographien vergl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 9. 135. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 425—30. 30/11. [24/9*.] 1906. Vortrag auf der 11. Hauptversamml. des Verb. selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands in Dessau-Berlin.)

HAHN.

F. Pannertz, *Bürettenanordnung*. Vf. ändert die von FLEMMING (Chem.-Ztg. 28. 818; C. 1904. II. 1081) angegebene Zweiweghahnbürette in der Weise ab, daß er die Bürette (vgl. Fig. 6) selbst und das Luftzuführungsrohr zweckmäßig mittels

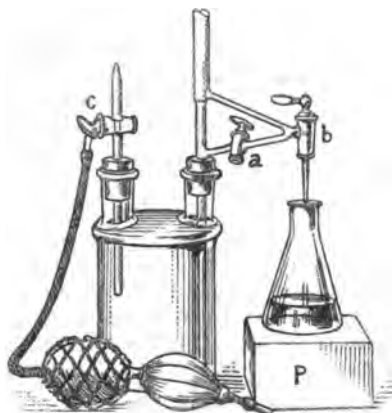


Fig. 6.

paraffinierter Korkstopfen oder besser noch mittels Einschliffs auf einer zweihalsigen WOLFFSchen Flasche getrennt anbringt; statt des mehrfach durchbohrten Auslaufhahns der Bürette nimmt er nur einen einfach durchbohrten (b) und schaltet in das Verbindungsrohr zwischen Bürette und Füllrohr noch einen Hahn (a), welcher zum Füllen, Entleeren und Einstellen der Bürette dient. Hahn c ist ein Dreiweghahn, welcher jede Verbindung und Absperrung zwischen Gefäß, äußerer Luft und Gummigebläse ermöglicht, durch letzteres wird die Fl. in die Bürette gepreßt; einfacher aber weniger gut läßt sich dies auch erreichen, wenn man an Stelle des Hahns c und des Gummigebläses nur ein Glasrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn an-

wendet und mit dem Munde den nötigen Druck erzeugt. Statt der Glashähne an b können bei Fl., welche, wie Ätzalkalien, Glashähne leicht unbeweglich machen, auch Gummischläuche mit Quetschhähnen verwendet werden. Zu beziehen von W. MÜLLER, HILLENHAGEN Nachf., Crefeld. (Z. f. anal. Ch. 45. 751—54. Dezbr. [März] 1906. Crefeld. Städt. Lab.)

DITTRICH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Petru Bogdan, *Über die Polymerisation von Flüssigkeiten*. Über die Molekulargröße der Fl. sind die Ansichten sehr geteilt. Tatsächlich kann man durch die Annahme einer Polymerisation im fl. Zustande alle Abweichungen von der VAN DER WAALSschen Theorie qualitativ erklären; dann müssen aber alle Fl. als mehr oder weniger polymerisiert angesehen werden. Die Regeln zur Best. des Molekulargewichts von Fl. haben nur empirische Bedeutung; sie können uns nur lehren, ob eine Fl. mehr polymerisiert ist als eine andere; die Berechnung des absoluten Assoziationsfaktors ist unmöglich. (Z. f. physik. Ch. 57. 349—56. 11/12. [Septbr.] 1906. Jassy.)

SACKUR.

J. M. Bell u. F. K. Cameron, *Das Fließen von Flüssigkeiten durch capillare Räume*. In Übereinstimmung mit POISEUILLES Gleichung gilt für das Fließen von W. durch Capillarröhren das Gesetz: $y^3 = K \cdot t$, wenn y die in der Zeit t durchflossene Strecke bedeutet. Beim Durchfließen von porösen Medien dagegen, wie

Löschpapier oder Erdboden, wurde für W. und für verschiedene Legg. eine Gleichung: $y = K \cdot t$ gefunden, in welcher n gewöhnlich größer als 2 ist. Häufig tritt bei dieser Bewegung der Legg. eine Trennung vom Lösungsmittel und gelösten Stoff ein, da beide nicht gleich schnell wandern, z. B. bei der Benetzung von Filtrierpapier durch alkalische Eosinlösung. In diesem Falle gilt die Gleichung mit verschiedenem Zahlenwerte für n sowohl für den gelösten Stoff wie für das Lösungsmittel. (The Journ. of Physical Chem. 10. 658—74. Nov. 1906. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington. D. C.) SACKUR.

L. F. Hawley, *Identifikation fester Phasen*. Nach SALVADORI (Gas. chim. ital. 24. I. 87; C. 1904. I. 993) zersetzt sich *Bleicarbonat* in kochendem W. zu einer Verb. $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, andererseits besteht aber die Möglichkeit, daß das Bleiweiß eine feste Leg. von Hydroxyd und Carbonat variabler Zus. ist. Zur Entscheidung dieser Frage wird die Löslichkeitsmethode von MILLER und KENRICK (The Journ. of Physical Chem. 7. 259; C. 1903. II. 177) benutzt. Existiert eine feste Leg., so muß der Gehalt der Leg. von Pb sich kontinuierlich mit dem Prozentgehalt der festen Phasen ändern. Als Lösungsmittel diente eine Leg. von 20% Natriumacetat. Es ergab sich, daß bei Zimmertemperatur keine feste Leg., sondern eine wohldefinierte Verb. der Zus. $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ existiert.

Nach derselben Methode könnte man entscheiden, ob *Thalliumsulfid* und *Zinnsulfid* bei ihrer gemeinsamen Ausfällung feste Legg. oder bestimmte Verbb. bilden. Da jedoch hier die Bodenkörper sehr auffallende Farbänderungen von Orange gelb zu Dunkelrot erleiden, so konnte schon die einfache mikroskopische Unters. Aufklärung geben. Es ergab sich die Existenz einer Verb. Tl_4SnS_4 und außerdem von festen Legg. mit einem Gehalt von 76—100 Mol.-% SnS_2 . (The Journ. of Physical Chem. 10. 654—57. Nov. 1906. Cornell University.) SACKUR.

Gustav Detlef Hinrichs, *Das internationale Komitee für die Atomgewichte und sein Bericht für 1906*. Scharfe Polemik gegen das internationale Komitee, das die Atomgewichtswerte noch immer auf Experimentaldaten und nicht auf Theorien basiere. (Mon. scient. [4] 20. II. 869—82. Dezbr. [16/10.] 1906. St. Louis. U.S.A.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Fuchs, *Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Krystalle*. Bemerkungen zu der Arbeit von O. LEHMANN (Ann. der Physik [4] 20. 77; C. 1906. II. 2), nach der die Moleküle eines Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen verschiedenen Bau haben. Vf. ist Anhänger der Raumgittertheorie. Ein Krystall besteht aus Molekülkomplexen, deren Ordnungszahl sich mit den äußeren Bedingungen ändern kann. Die Moleküle lagern sich so, daß die Molekularkräfte ein Maximum der Arbeit leisten, d. h. sie lagern sich regelmäßig nach einem Raumgitter. Das gilt für feste und fließende Krystalle. Vf. betrachtet die Moleküle als Kugeln oder Ellipsoide u. diskutiert die Raumgitter größter Arbeit. Alle Krystallsysteme lassen sich dann einfach ableiten. Jedes Krystallsystem beruht auf andersartigen Molekülen, andersartig nach Form oder Zahl und Lage der Attraktionspole. Die kristallographische Polymorphie läßt sich so erklären, daß der Stoff in verschiedenen Krystallsystemen verschiedene Molekülkomplexe bildet; bei der tiefsten Temperatur den molekülreichsten, bei höheren immer einfachere. In sehr vielen Fällen steht der Wechsel des Krystallsystems mit dieser Dissoziation im Einklang; z. B. bilden die Stoffe sehr oft bei den höchsten Temperaturen tesserale Formen, die Kugelmolekülen oder Einzelmolekülen entsprechen. Auch die Änderungen der optischen Eigenschaften stehen mit dieser Anschauung im Einklang. (Ann. der Physik [4] 21. 393—98. 8/11. [31/8.] 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

Leonor Michaelis und Ludwig Pincussohn, *Zur Theorie der Kolloidumhüllung. Ultramikroskopische Beobachtungen.* Um das Wesen der „Schutzwirk.“ kolloidaler Legg. zu studieren, benutzten Vff. eine Mischung einer Mastix- und einer Indophenolsuspension. Bei passendem Mengenverhältnis beider wird das Indophenol vor Ausfällung geschützt, und die rote Pseudofluorescenz desselben verschwindet. Durch direkte Aussählung der Mastix- u. der Indophenolkörnchen unter dem Ultramikroskop konnte gezeigt werden, daß bei Mischungen beider Legg. die Teilchenzahl im Gesichtsfeld geringer ist, als wenn die Teilchen beider Legg. nebeneinander bestehen würden, folglich müssen Teilchen zusammentreten. Ein weiterer Beweis für diese Bindung des Mastix und des Indophenols ist das Verhalten gegen Chlf. — Eine dünne Mastixemulsion geht nicht ins Chlf., sondern sammelt sich zwischen W. und Chlf. an; eine Indophenolsuspension läßt sich hingegen leicht durch Chlf. ausschütteln. Bei Mischung beider läßt sich das Indophenol zunächst garnicht, nach langem Schütteln nur zu einem Bruchteil ausschütteln. — Ferner wandert die Verb. bei einer Mischung beider kolloidaler Legg., wenn ein Überschuß von Mastix vorhanden ist, wie Mastixsuspension allein, anodisch, während das Indophenol allein kathodisch wandert. — Die rote Pseudofluorescenz einer Indophenolsuspension ist auf die (anisotropisch-) krystallinische Struktur ihrer Ultramikronen zurückzuführen und das Verschwinden der Pseudofluorescenz auf eine Änderung der Struktur, vielleicht in den amorphen Zustand. Daher fällt auch aus einer rein wss. Indophenolsuspension das Indophenol krystallinisch, aus einer mit Mastix versetzten spontan gar nicht, nach Zusatz von Elektrolyten amorph, in Form von blaufärbten Mastixflocken aus. (Biochem. Ztschr. 2. 251—63. 7/12. [10/11.] 1906. Berlin. I. Mediz. Klinik der Charité, Abt. für Krebsforschung.)

ROMA.

Morris W. Travers und Francis L. Usher, *Über das Verhalten einiger Stoffe bei ihrer kritischen Temperatur.* (Z. f. physik. Ch. 57. 365—81. 11/12. 1906. — C. 1907. I. 4.)

SACKUR.

F. Haber u. F. Fleischmann, *Über die Knallgaskette.* I. Mitteilung. (Z. f. anorg. Ch. 51. 245—88. 13/11. [31/8.] 1906. — C. 1906. II. 199.)

SACKUR.

F. Haber und Glyn W. A. Foster, *Über die Knallgaskette.* II. Mitteilung. Es wurden die Verss. von HABER und FLEISCHMANN (cf. vorst. Ref.) mit Porzellan als Elektrolyt fortgesetzt, besonders mit Rücksicht auf die Unstimmigkeiten, die bei Benutzung verschiedener Wasserdampfkonzentrationen erhalten worden waren. Daher wurden die elektromotorischen Kräfte von konz. Wasserstoff gegen verd. Wasserstoff, von konz. Sauerstoff gegen verd. Sauerstoff und von Wasserstoff gegen Sauerstoff an platinisiertem und vergoldetem Porzellan bei 860° und an platinisiertem Porzellan bei 1000° gemessen. Die ersten beiden Ketten ergaben fast völlig die berechneten Werte, die EMK. der Knallgaskette blieb übereinstimmend für Pt und Au um etwa 0,1—0,2 Zentivolt hinter dem berechneten Werte zurück, je nach den Zahlen, die man der Berechnung zugrunde legte. Jedenfalls ist diese Differenz jedoch erheblich geringer als bei allen früheren Verss. Der Einfluß der Wasserdampfkonzentration entsprach jedoch wieder nicht völlig der Theorie, wahrscheinlich weil das Porzellan selbst bei diesen hohen Temperaturen sich nicht indifferent gegen ihn verhält, sondern oberflächlich angegriffen wird. Es ließ sich theoretisch zeigen, daß in diesem Falle ein dem Vorzeichen nach verschiedener Kraftunterschied auftreten muß, wenn einerseits dem Sauerstoff, andererseits dem Wasserstoff Wasserdampf von bestimmtem Betrage beigegeben wird, und die Erfahrung bestätigte dies. In derselben Richtung macht sich der Wasserdampf auch bei Ketten mit Glas als

Elektrolyt bei tieferen Temperaturen (450°) geltend. (Z. f. anorg. Ch. 51. 289 bis 314. 8/12. [31/8.] 1906. Karlsruhe. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Haber und W. H. Patterson, *Über die Knallgaskette*. III. Mitteilung. Als Elektrolyt diente, wie bei den Verss. von HABER u. BRUNER (Z. f. Elektroch. 10. 697; 12. 78; C. 1904. II. 1091; 1906. I. 729) über das JACQUESSche Kohleelement, geschmolzenes Ätskali, als Lufterlektrode ein Pt-Draht, als Wasserstoffelektrode ein Eisendraht, der zuvor elektrolytisch mit wasserstoffhaltigem Eisen überzogen wurde. Unter der Annahme, daß die Schmelze mit Wasserdampf von 0,031 Atm. Druck, wie er in warmer Laboratoriumsluft vorhanden ist, im Gleichgewicht steht, wurde zwischen 348 und 627° sowohl in NaOH wie in KOH gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten erzielt. Diese Übereinstimmung, sowie die bei den Verss. mit Glas und Porzellan als Elektrolyt erhaltenen Werte (cf. vorst. Ref.) stützen die Annahme, daß der umkehrbaren Wasserbildung aus H₂ und O₂ ein höherer Wert zukommt, als man ihn an Pt-Elektroden bei gewöhnlicher Temperatur erhalten kann (1,14 Volt). Die Schuld an dieser Abweichung trifft zweifellos die Sauerstoffelektrode, an der offenbar nicht der Sauerstoff selbst, sondern eine irreversibel entstehende Sauerstoffverb. des Pt elektromotorisch wirksam ist.

Das *Wasserstoffsuperoxyd* hat, wie HABER früher nachgewiesen hat, zwei Potentiale, ein Oxydationspotential:



und ein Reduktionspotential:



Bedeutet E die EMK. der Knallgaskette, so ist $E = \frac{s + s'}{2}$; da s' früher zu 0,8 Volt gefunden wurde, so folgt unter Benutzung von $E = 1,23$ $s = 1,66$ Volt, d. h. gleich dem Potential, bei welchem Sauerstoff elektrolytisch am Pt entwickelt wird. Wahrscheinlich entsteht daher an der Anode primär H₂O₂, welches dann spontan durch die katalytische Kraft der Pt-Elektrode in W. und O₂ zerfällt.

Verss. mit Maitland über die Angreifbarkeit von Pt durch Chlor und bei der Elektrolyse von Chloriden zeigen, daß Pt viel unedler als Chlor ist, so daß es durch dieses rasch aufgelöst werden müßte. Dies ist tatsächlich jedoch nicht der Fall, das Pt ist also in Chlor passiv. Die Ursache dieser Passivität kann nur die B. einer schützenden Pt-Verb. mit Sauerstoff oder mit Chlor sein. Diese Verb. macht, wie besondere Verss. zeigten, aus KJ Jod frei. (Z. f. anorg. Ch. 51. 356 bis 368. 8/12. [14/9.] 1906. Karlsruhe. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.)

SACKUR.

Harry C. Jones, Eugene C. Bingham u. Lerol Mc Master, *Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton*. (Z. f. physik. Ch. 57. 193—250. 257—320. 20/11. 11/12. [Mai] 1906. — C. 1906. I. 522; II. 1547.) SACKUR.

H. W. Malcolm, *Die durch elektrische Endosmose in Kolloiden erzeugte Doppelbrechung*. Wird in einer kolloidalen Lsg. durch einen elektrischen Strom Endosmose erzeugt, so tritt Doppelbrechung auf. Diese wurde an erstarrter u. fl. Gelatine, Kieselsäure, Eisenhydroxyd u. Eiweiß zwischen gekreuzten Prismen bei verschiedenen Spannungen untersucht. Die Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (Philos. Mag. [6] 12. 548—56. Dez. 1906.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

M. G. Levi u. M. Voghera, Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite. (Gas. chim. ital. 36. II. 531—57. — C. 1906. I. 315. 1597. 1773.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. G. Levi u. E. Migliorini, Über die Zersetzung der Persulfate. Die früheren Arbeiten werden rekapituliert. Das verwendete K- u. NH_4 -Salz ist 99,5—99,6%ig., während das Na-Salz nur ca. 90% enthält (Rest Sulfat und Chlorid) die Untersuchungsmethode ist einfach die, daß die entstehende Schwefelsäure mit Alkali und Methylorange titriert wird. Die Lsgg. werden in zugekorkten Reagensgläsern (mit Glasrohr für den frei werdenden Sauerstoff) im Thermostaten gerührt und jedesmal der Inhalt eines ganzen Glases in k. W. gegossen, um die Zers. zu sistieren. Die Rk. ist monomolekular. Bei 30° ist nach 2 Tagen noch keine Zers. nachzuweisen. Die Vff. finden folgende Konstanten (Zeit = Minuten; Lagg. 2—4%ig., ohne Zusatz):

Temperatur	K-Salz	N-Salz	NH_4 -Salz
41°	0,000017	0,000014	0,000017
56°	0,00027	0,00030	0,00039
76°	0,0029	0,0032	0,0041
90°	0,0204	0,0211	0,0204

Die monomolekulare Formel gilt für das NH_4 -Salz nicht streng, weil Nebenrkk. (Oxydation) eintreten. Mit einer 25%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. erhalten die Vff. bei 56° $K = 0,00064$. Man kann die Zers. auch durch das Leitvermögen bestimmen.

Zusatz von Schwefelsäure oder des betreffenden Alkalis erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit, und zwar wirkt die Säure stärker. Die Erhöhung ist der Konzentration des Zusatzes ungefähr proportional. Da man in Lagg. ohne Zusatz gute Konstans erhält, muß Schwefelsäure die Zers. erst von einer gewissen Konzentration an beschleunigen. Bei Zusatz von Alkali nähern sich die Konstanten allmählich den ohne Zusatz gefundenen. Alkalizusatz verringert auch bei Zimmertemperatur die Haltbarkeit der Lagg. Die monomolekulare Formel gilt bei Zusätzen nicht mehr. Bei Ggw. von Ammoniak in der durch Hitze zersetzten Lsg. läßt sich NO_2 nachweisen.

Platinschwarz beschleunigt die Zers. auch bei Zimmertemperatur, proportional der Menge des Zusatzes und des Persulfats. Die Rk. ist nicht monomolekular. Glattes Platin ist unwirksam. Konz. Ammoniumpersulfatlsgg. zersetzen sich auch bei 20° mit und ohne Pt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + Platinschwarz gibt ebenfalls etwas HNO_3 . Bei Ggw. von Pt wirkt Alkali stärker zersetzend als Säure, also umgekehrt wie ohne Zusatz. In saurer Lsg. wirkt das Pt sogar schwächer als in neutraler. — Wie Pt wirken auch andere fein verteilte Metalle, speziell Pb. Daher ist die geringe Persulfatausbeute an PbO_2 -Elektroden verständlich. Anfangs bildet sich PbSO_4 , das dann zu PbO_2 oxydiert wird. (Gas. chim. ital. 36. II. 599—619. 9/11. [Juli] 1906. Padua. Inst. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Ferchland, Über elektrolytisches Chlor, insbesondere das nach dem Elektronverfahren erzeugte. II. Cf. Elektrochem. Ztschr. 13. 114; C. 1906. II. 1157. Theoretisch wäre der CO_2 -Gehalt des Chlors zu vermeiden, wenn man die Bäder oft erneuerte, so daß sich im Kathodenraum nicht mehr als 1% KOH ansammelt. Das ist aber aus finanziellen Gründen unmöglich. Ferner brauchen die Diaphragmen Alkali, um nicht zu stark vom Chlorwasser angegriffen zu werden. Bei anderen Verff. kann man mit strömenden Fl. arbeiten und dadurch das Vordringen des

Alkalis verhindern, bei dem Elektronverf. aber nicht. Vielleicht kann man den in dem Anodenraum eindringenden Sauerstoff chemisch entfernen, durch Bindung an Pb-Salze. Zufuhr von HCl zur Anodenflüssigkeit ist nicht bei jedem Diaphragma möglich. Andere Elektroden als Kohleelektroden (Pt , Fe_2O_3 , PbO_2) sind nicht anwendbar wegen des zu hohen Preises oder des zu geringen Leitvermögens. Eine nachträgliche Entfernung der CO_2 vom Cl_2 ist versucht worden, indem man das Gasgemisch über Chlorkalk leitet; doch war die Reinigung im Betriebe nicht durchzuführen. Die für die Theoretiker interessantesten Fragen (Potentiale, Ionengewichte etc.) haben für den Techniker kein Interesse. (Elektrochem. Ztschr. 13. 166—70. Nov. 1906.)

W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nasini und F. Anderlini, *Versuche mit der kaltwarmen Röhre im elektrischen Ofen*. (Gas. chim. ital. 36. II. 570—75.—C. 1904. II. 291.) W. A. ROTH-Greifsw.

A. Dufour, *Über die Spektren des Wasserstoffs*. Nach den Beobachtungen früherer Forscher existieren 2 Spektren, die dem Wasserstoff zugeschrieben werden, über deren Ursprung jedoch die Ansichten geteilt sind. Das erste enthält eine Linienserie, die dem BALMERschen Gesetz folgt, das zweite besteht aus einer großen Anzahl von Linien, besonders im Gelb. Die einen Forscher schreiben nur das erste, die anderen nur das zweite dem H selbst zu, während das andere von Wasserdampf oder KW-stoffen herkommen soll. Sehr eingehende Verss. des Vf., die unter den verschiedenartigsten Bedingungen mit reinem Wasserstoff verschiedener Darstellungsweise ausgeführt wurden, u. auf die im Ref. nicht näher eingegangen werden kann, beweisen endgültig, daß tatsächlich beide Spektren dem H selbst zukommen. Das zweite Spektrum wurde sowohl in GEISLERschen Röhren wie bei Atmosphärendruck erhalten, allerdings mit kleinen Unterschieden in den Wellenlängen. Durch den Einfluß des Magnetfeldes wurde gezeigt, daß dieses Spektrum aus 3 Strahlenarten besteht: 1. aus solchen, welche den ZEEMANschen Effekt nicht aufweisen, 2. aus solchen, welche ihn in normaler Spaltung zu einem Triplet oder Quadriplett zeigen, u. 3. solchen, in welchen die merkwürdige Inversionserscheinung beobachtet wurde, die BECQUEREL und DESLANDRES bei einigen Eisenlinien gefunden haben.

Zur Erklärung dieser beiden Spektren sind eine ganze Reihe von Hypothesen aufgestellt worden, von denen jedoch keine einzige völlig befriedigen kann. Der Vf. schlägt daher eine neue vor: der Wasserstoff ist bei den hohen Temperaturen und geringen Drucken zum Teil in seine Atome dissoziiert, und den Einzelatomen kommt das erste Spektrum zu. Diese Dissoziation ist durch die Verss. von RICHARDSON (Philos. Mag. [6] 7. 286; 8. 1; C. 1904. I. 916; II. 401) im heißen Platin sicher nachgewiesen worden. In den heißesten Sternen, in denen Wasserstoff wahrscheinlich vollständig dissoziiert ist, wird nur das erste Spektrum beobachtet. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 361—432. Nov. 1906.)

SACKUR.

A. J. Nabokich und F. A. Lebedeff, *Über die Oxydation des Wasserstoffes durch Bakterien*. KASERER (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 8. 789; C. 1905. II. 980) hat bereits die Möglichkeit der Oxydation von H durch Bakterien erwiesen. Seine Versuchsanordnung war aber keine derartige, daß damit eindeutige Resultate erlangt werden konnten. Deshalb hat Vf. diese Frage nochmals aufgenommen. Es wurden Vakuumkolben, die mit einer Nährsalslg. beschickt und mit Erde geimpft waren, luftleer gemacht und mit CO_2 -haltigem Kallgas bis zum Atmosphärendruck gefüllt. Die Nährlg. enthielt keine Ammoniumsake, dafür aber KNO_3 . Mit der reichlich stattfindenden Bakterienvegetation (Stäbchen) schwand der Gasdruck, und es ließ sich gasanalytisch feststellen, daß eine Oxydation des H stattgefunden hatte.

(Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 350—55. 15/11. [Juli] 1906. Odessa. Agrik.-chem. Lab. d. neurruss. Univ.) PROSKAUER.

S. Fokin, *Die Rolle der Metallhydride bei Reduktionsreaktionen*. Zur Prüfung der früher ausgesprochenen (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 419; C. 1906. II. 758. 1641) Meinung, daß die erhöhten Reduktionswirkungen des okkludierten Wasserstoffs einer Art physikalischer Kompression desselben zuschreiben sind, hatte Vf. eine Reihe von Vers. ausgeführt, welche ergaben, daß komprimierter Wasserstoff (bis auf 35 Atm.) die Reduktion ungesättigter Kohlenstoffverbh. tatsächlich schneller, vollständiger und sogar bei niedrigeren Temperaturen als Wasserstoff vom Atmosphärendruck bewirkt. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 855—58. 1/12. 1906.) V. ZAWIDZKI.

W. C. Taber, *Die Löslichkeit von Calciumsulfat in phosphorsauren Lösungen*. Die Löslichkeit von CaSO_4 in Elektrolytlsgg. durchläuft gewöhnlich ein Maximum, in manchen Säuren nimmt sie jedoch dauernd zu. Zur Best. der Löslichkeit in Phosphorsäure wurden die Versuchsflaschen nach dem Schütteln bei 25° auf PO_4 , SO_4 u. Ca analysiert. Der Bodenkörper bestand nach der mikroskopischen Unters. aus reinem Gips. Die Ergebnisse sind folgende:

g P_2O_5 im l	g CaSO_4 im l	d_{25}°	g P_2O_5 im l	g CaSO_4 im l	d_{25}°
0,0	2,126	—	145,1	7,920	1,106
5,0	3,138	1,002	204,9	8,383	1,145
10,5	3,734	1,007	312,0	7,965	1,221
21,4	4,456	1,016	395,7	6,848	1,230
46,3	5,760	1,035	494,6	5,573	1,344
105,3	7,318	1,075			

Die Löslichkeit durchläuft also ein Maximum bei einem Gehalt von 230 g P_2O_5 im Liter. (The Journ. of Physical Chem. 10. 626—29. Nov. 1906. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington. A. C.) SACKUR.

Otto Hönigschmid, *Über das Zirkoniumsilicid ZrSi_2 und das Titansilicid TiSi_2* . (Monatshefte f. Chemie 27. 1069—81. 30/11. [12/7.*] 1906. Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ. — C. 1906. II. 853.) BLOCH.

J. H. Stansbie, *Der Einfluß kleiner Mengen von Grundstoffen im Kupfer auf seine Reaktionen mit Salpetersäure*. Vorliegende Unters. ist die Ergänzung einer früheren Arbeit des Vfs. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 45; C. 1906. I. 904) und hat zu folgenden Schlüssen geführt: An der Einw. fremder Elemente auf die Rk. zwischen Cu und HNO_3 ist nicht zu zweifeln. Der Grund für die Erscheinung ist aber noch nicht klar. Daß der Prozentsatz von Verunreinigung, der mit dem Cu die vollendetste feste Lag. eingeht, die stärkste Wrkg. ausübt, wird noch wahrscheinlicher, weil Bi, das mit Cu keine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verb. eingehen scheint, nicht so wie As und Sb ein Wirksamkeitsmaximum hat, sondern seinen Einfluß äußert proportional seiner Menge. Ob die Wrkg. der fremden Elemente auf die Rk. $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ mit rein chemischen Beziehungen zu erklären sein wird, ist noch eine offene Frage; aber es ist bemerkenswert, daß die Wrkg. abnimmt, wenn das Atomvolumen zunimmt. Den größten Einfluß auf die Rk. üben die Konzentration der S. u. die Temperatur aus. Der Einfluß der Temperatur rührt weniger von dem anderen Verlauf der Rk. selbst bei anderer Temperatur als vielmehr daher, daß die Verteilung des Gases, das sich bei der Rk. bildet, zwischen Fl. und Atmosphäre eine Funktion der Temperatur ist. Auch die B. von Ammoniak ist

eine Funktion der Temperatur, doch kann es sein, daß sich das gebildete Ammoniumnitrat bei der höheren Temperatur fast ebenso rasch oder noch rascher zers., als es sich bildet, und sich so die kleineren Mengen Ammoniak bei höherer Temperatur erklären. Für den Verlust an S. bei der Rk. ist bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden. Es kann aber bemerkt werden, daß er zum Teil der B. von Ammoniumnitrat u. dessen Zers. in Stickstoffoxydul zuschreiben ist. Das Stickstoffoxydul löst sich u. entzieht sich dadurch der Best. in der Hauptgasmenge. Bi u. As können nur unbedeutende Verluste verursachen. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1071—76. 30/11. [1/11.*] 1906. Birmingham. Univ.)

LEIMBACH.

G. Antonow und B. Malyschew, *Über die Vorgänge, welche beim Lösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Kaliumhydroxyd zu beobachten sind.* Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur zeigen die Vff., daß das käufliche KOH infolge eines Superoxydgehaltes KMnO_4 -Lsg. entfärbt. Diese Eigenschaft geht verloren, wenn man das KOH im Wasserstoffstrom schmilzt, und tritt wieder beim Erhitzen der Verbindung im offenen Silbertiegel auf. Dieser wird im letzteren Falle unter B. eines schwarzen Pulvers angegriffen, im ersteren nicht. — Infolge des oxydierenden Verhaltens des Alkalis konnte vermutet werden, daß die blaue Lsg. der Schmelze von KOH und Cu oder CuO (bei Luftzutritt erhalten) höhere Sauerstoffverb. enthält. Tatsächlich entfärbt sie auch KMnO_4 -Lsg., aber nur infolge eines Kupferoxydulgehaltes. Die Erklärung der Erscheinung ist darin zu suchen, daß Kupferoxyd in Ggw. von Alkali Superoxyde leicht zerstört, und daß der Zerfall des CuO in der Alkalischmelze bei Temperaturen über 360° beginnt.

Beim Lösungsprozeß des Kupfers in geschmolzenem Alkali spielen die Superoxyde eine wichtige Rolle; das Alkali wird oxydiert und aktiviert hierbei den Luft-sauerstoff, welcher alsdann auf das Cu einwirkt. Aber in größerer Menge kann sich das Superoxyd unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht l., da der Reduktionsprozeß vorwiegt — es entsteht Kupferoxydul. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 884—90. 1/12. 1906. St. Petersburg. Univ.-Lab.)

LUTZ.

Harry Medforth Dawson, *Die Natur ammoniakalischer Kupferlösungen.* Der Gehalt an freiem NH_3 in verschiedenen konz. Kupferlsgg. wurde durch Extraktion mittels Chloroform bestimmt. Unter Einhaltung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln ergibt sich, daß in den Lsgg. ein NH_3 -Komplex mit 4 Mol. NH_3 auf 1 Atom Cu existiert. Dieser ist jedoch zum Teil dissoziiert, und sein Dissoziationsgrad verschiebt sich mit wechselnden Konzentrationen in der vom Massenwirkungsgesetz vorgeschriebenen Richtung. Die Ansicht von LOCKE u. FORSSALL (Amer. Chem. J. 31. 268; C. 1904. I. 1193), daß in ammoniakal. CuSO_4 -Lsgg. praktisch das ganze Cu als stabiler Komplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ vorhanden ist, ist unhaltbar. (Proceedings Chem. Soc. 22. 256. [18/10. 1906.*])

SACKUR.

H. Kurnakow und A. Kusnezow, *Über Natriumcadmide.* In einer früheren Unters. (Z. f. anorg. Ch. 23. 439; C. 1900. I. 584) hatten die Vff. festgestellt, daß metallisches Cd mit Na eine Verb. von der Zus. NaCd , eingeht, die vollkommen analog den Mercuriden NaHg , und KHg , war. Eine eingehendere thermometrische u. metallographische Unters. des Systems $\text{Cd} + \text{Na}$ zeigte nun, daß jene Analogie des Cd mit dem Hg noch weiter geht, da außer der genannten Verb. NaCd , noch ein zweite: NaCd , aufgefunden wurde, welche dem Mercurid NaHg , entspricht.

Die Phasengleichgewichte des Systems: $\text{Cd} + \text{Na}$ wurden durch folgende thermometrische Punkte charakterisiert:

Atom-% Cd .	0	0,74	1,74	4,17	8,12	34,08	51,29	55,75	64,33
Erstarr.-Temp.	97,5°	95,4°	114°	180°	242°	321°	350,5°	366°	383°
Eutekt. Temp.	—	—	95°	95°	95°	95°	95°	95°	95°
Atom-% Cd .	69,79	70,25	76,10	79,18	80,79	81,79	83,05	85,75	86,37
Erstarr.-Temp.	384°	382°	365°	353,5°	351°	356°	359°	363,5°	362 2°
Eutekt. Temp.	—	351°	351°	351°	351°	351°	—	—	290°
Atom-% Cd .	89,91	91,14	92,16	93,04	93,89	94,50	95,31	97,80	100
Erstarr.-Temp.	343°	334°	319°	308,5°	297,5°	291°	301,5°	313°	321°
Eutekt. Temp.	291°	291°	291°	291°	291°	291°	291°	291°	—

Aus denselben folgt nun, daß das Erstarrungsdiagramm dieses Systems aus vier Kurvenzweigen bestehe, nämlich den Löslichkeitskurven: 1. des Na bis 1,74 Atom-% Cd; 2. der Verb. NaCd₂ bis 70,25 Atom-% Cd; 3. der Verb. NaCd₂ bis 94,5 Atom-% Cd u. 4. des metallischen Cd. Von den beiden Metallverbb., welche den Maxima der Löslichkeitskurven 2 und 3 entsprechen, stellt *Natriumdicaadmide NaCd₂*, D⁹⁹, 5,669, F. 384°, nach Bestat. von P. Sustachinaki eine Kombination des Oktaeders mit Dodekaeder mit dem Winkel: (111):(101) = 35° 13' dar. Seine oktaedrische Form ist sehr deutlich auch aus den entsprechenden Mikrostrukturen zu ersehen. Mit W. reagiert es nur sehr langsam und kann in verschlossenen Gefäßen längere Zeit aufbewahrt werden. Das *Natriumhexacadmide, NaCd₆*, F. 363,5°, stellt kubische Krystalle dar. In dem Konzentrationsintervall von 83—85,71 Atom-% Cd scheint es mit Cd Mischkrystalle zu bilden, in welcher Beziehung es dem CaHg₂ ähnelt. Die Ergebnisse der thermometrischen Bestat. werden durch 12 photographische Aufnahmen der charakteristischen Mikrostrukturen illustriert. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 809—20. 1/12. 1906. St. Petersburg. Lab. d. Berginstituta.)

V. ZAWIDZKI.

W. Guertler, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen*. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konstitution ist bisher schon häufig Gegenstand von Unters. gewesen, aber es ist bisher noch nicht gelungen, einen klaren Überblick über die gefundenen Erscheinungen zu gewinnen. Den größten Teil der Resultate verdankt man MATTHIESSEN (Report. Brit. Assoc. 1863. 37), der sie indessen ebensowenig wie LE CHATELIER wegen ungenügender Kenntnisse über die Legierungen richtig zu interpretieren wußte. Auch ROOZEBOOM kam zu dem Schluß, daß die Vers. über das Leitvermögen binärer Legierungen nur in beschränkter Weise über bestehende feste Phasen Aufschluß geben könnten. Vf. hat alle erreichbaren Angaben gesammelt, auf Leitfähigkeiten u. Volumenprocente umgerechnet und bei dem Vergleich Regeln gefunden, denen sich das gesamte Material einordnen läßt. Es ergab sich beispielsweise, daß eine in erster Annäherung geradlinige Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zus. bei den Legierungen auftritt, die nicht Mischkrystalle bilden. Beispiele sind Legierungen von Sn, Zn, Pb, Cd, und von Cd mit Sn, Pb, Zn. Die elektrische Leitfähigkeitskurve ununterbrochener Serien von Mischkrystallen weist eine Gestalt mit tiefem Minimum auf, z. B. Legierungen von AuAg. Hiernach können Voraussagen über Systeme mit begrenzter Mischbarkeit im festen Zustande gemacht werden. Ferner werden Legierungsserien mit Verbb. diskutiert u. auch der Einfluß geringer Zusätze einer Komponente auf die Leitfähigkeit der anderen, z. B. Fe, Cu, Pt, in Betracht gezogen. In allen Legierungen ergab sich kein Widerspruch mit der thermischen Analyse, und in 38 untersuchten binären Systemen, sowie in 36 unvollständig untersuchten Legierungen Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie u. den beobachteten Tatsachen. Es lassen sich daher folgende Regeln aufstellen: 1. Legierungen, deren elektrische Leitfähigkeit eine lineare Funktion der

Volumenkonzentration der beiden Legierungsbildner ist, besitzen keine merkliche Mischbarkeit im festen Zustand u. umgekehrt. — 2. Die elektrische Leitfähigkeitskurve von Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, verläuft kontinuierlich, hat jedoch ein tiefes Minimum u. erreicht die Leitfähigkeitswerte der reinen Komponente in sehr steilem Anstieg. — 3. Bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande gilt zwischen den Konzentrationen der gesättigten Mischkrystalle das Gesetz 1 wie zwischen reinen Komponenten; zwischen den reinen Metallen u. den gesättigten Mischkrystallen gilt 2. Existieren in einer Legierungsserie zweier Metalle m Verb., so läßt sich das Zustandsdiagramm in $m + 1$ binäre Diagramme zerlegen. Die elektrische Leitfähigkeit in einem System kann nicht höher sein, als die gerade Verbindungslinie der Komponenten angibt. Aus dem Fehlen einer Spitze in der Kurve kann nicht auf Abwesenheit einer Verb. geschlossen werden, aber aus dem Vorhandensein einer Spitze kann auf die Existenz einer Verb. an der betreffenden Stelle geschlossen werden. Hieraus ergibt sich ein Kriterium für die Verb. im Verhältnis zum Mischkrystall. (Z. f. anorg. Ch. 51. 397—433. 18/12. [8/10.] 1906. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

E. S. Shepherd u. E. Blough, *Die Konstitution der Kupfer-Zinn-Legierungen*. Die bisherigen zahlreichen Unters. über die *Kupfer-Zinn-Legierungen* leiden fast durchweg an dem Fehler, daß sie keine Rücksicht auf die physikalische Vorbehandlung der Legierungen nehmen. Die Schmelzpunktkurve von ROBERTS-AUSTEN u. STANSFIELD (4. Report of the Alloys Research Committee, 1897) zeigen, daß aus der Schmelze 6 verschiedene feste Phasen auskristallisieren, ohne daß man aus den Diagrammen erkennen kann, welche Zusammensetzung diese 6 Bodenkörper haben. Die physikalischen Eigenschaften dagegen weisen übereinstimmend nur auf eine Zustandsänderung bei etwa 61% Cu hin. Um daher weitere Aufklärung zu geben, benutzen die Vff. die analytische Methode von BANCROFT. Zu einer Schmelze, die im Gleichgewicht mit einer festen Phase stand, wurde als dritte Komponente *Blei* hinzugegeben, welches bekanntlich weder mit Cu, noch mit Sn Verb. oder feste Legg. eingeht, und dann Bodenkörper und Schmelze getrennt analysiert. Zur Analyse wurden die Legierungen in Königswasser gelöst, das Zinnchlorid abdestilliert, das zurückgebliebene Cu und Pb in das Nitrat verwandelt und elektrolysiert. Auf diese Weise ergab sich, daß nur eine von den festen Phasen eine Verb. mit konstanter Zus. ist, nämlich Cu₃Sn, alle anderen dagegen feste Legg., deren %-Gehalt mit der Temperatur variiert.

Diese Methode ist jedoch nur anwendbar zur Unters. der festen Phasen, die mit der Schmelze koexistieren, jedoch nicht für die Veränderungen, die während der Abkühlung der festen Legierungen eintreten. Die diesbezüglichen Unters. von STANSFIELD u. HEYCOCK u. NEVILLE weisen Widersprüche auf, weil diese Forscher nur mit dem Pyrometer gearbeitet haben und die durch Unterkühlung auftretenden Fehler nicht vermeiden konnten. Die Vff. wählen daher die mikroskopischen Unters. Jede Legierung wird in einem elektrisch geheizten Bleibade konstanter Temperatur längere Zeit belassen, dann rasch in k. W. abgeschreckt u. untersucht. Durch Variation der Temperatur um je 10° wurde das ganze Gebiet oberhalb 219° systematisch durchforscht. Die Ergebnisse werden in Diagrammen niedergelegt. Die Photogramme der Legierungen sollen in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden. Unterhalb 600° ist noch eine neue feste Leg. (β) existenzfähig, die früher für die Verb. Cu₃Sn gehalten wurde. Mischungen von Cu₃Sn und den α -Krystallen zeigen Wärmenentwicklungen bei 218 u. 182°, deren Natur noch unaufgeklärt ist. (The Journ. of Physical Chem. 10. 630—53. Nov. 1906. Cornell-University.)

SACKUR.

Organische Chemie.

William Arthur Bone, Julien Drugman und George William Andrew, *Die explosive Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. II.* (Fortsetzung von J. Chem. Soc. London 89. 652 u. 660; C. 1906. II. 14.) Die Arbeit bringt eine weitere Unters. der Phänomene, welche die „Entflammung“ von Gemischen von *Äthan* oder *Äthylen* mit Sauerstoff nach den Verhältnissen $C_2H_6 + O_2$ u. $3C_2H_4 + 2O_2$, begleiten. Die Vff. arbeiten nach einer Methode, welche eine Unterscheidung der verschiedenen Prodd. entsprechend ihrem früheren oder späteren Auftreten in der Flamme gestattet. In jedem Fall sind während der ersten Phasen der Verbrennung Wasserdampf, Aldehyde, Äthylen und Acetylen vorherrschend, während Kohlenstoff ein späteres Prod. ist. Wasserdampf wird von Kohlenstoff bei höheren Temperaturen so schnell zers., daß verlängerte Dauer der Flamme die beim Abkühlen sich auscheidende Wassermenge vermindert. Die Vff. haben auch Gemenge von *Äthan* oder *Butan* mit Sauerstoff nach den Verhältnissen $C_2H_6 + O_2$ und $C_4H_{10} + 2O_2$ bei einem Anfangsdruck von 900 mm u. darüber zur „Detonation“ gebracht. Der Mechanismus der Verbrennung unter diesen Bedingungen unterscheidet sich jedoch nicht wesentlich von dem in gewöhnlichen Flammen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 272. 12/11.; J. Chem. Soc. London 89. 1614—25. Nov. 1906. Manchester. Univ.)

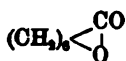
POSNER.

J. v. Braun u. E. Beschke, *Synthese von 1,4-Halogenäthern und 1,4-Dihalogenverbindungen des Butans.* Für die Darst. des 1,4-Dichlor- und 1,4-Dibrombutans nach dem kürzlich von den Vff. (S. 276) beschriebenen Verf. bereitet die Beschaffung hinreichender Mengen von Pyrrolidin Schwierigkeiten. Die Vff. haben nach bequemerem Wegen zur Darst. der Halogenverbb. gesucht. — Wenn man das Äthylencyanid in A. mittels Na reduziert, das erhaltene Basengemisch, Tetramethylen-diamin, Pyrrolidin u. NH_3 , benzoiliert und dann das Gemenge der Benzoylverbb. mit PCl_5 , bezw. PBr_5 , destilliert, so entstehen das Dichlor-, bezw. Dibrombutan neben Benzonitril, aber in wenig befriedigender Ausbeute. — Als geeignetes Ausgangsmaterial für das Dichlorbutan erwies sich das δ -Phenoxybutylamin in Form seiner Benzoylverb., $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das sich über die Zwischenstufe $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$ in den gechlorten KW-stoff überführen ließ.

Für die Darst. seiner Benzoylverb. ist die Isolierung des Phenoxybutylamins, das nach dem von den Vff. kürzlich beschriebenen Verf. gewonnen wird, nicht erforderlich; man schüttelt das Reduktionsprod. des Phenoxybutyronitrils mit HCl aus u. benzoiliert nach dem Alkalischemachen direkt. Die Benzoylverb. wird als schneeweiße M. erhalten. Aus 1 kg Trimethylenbromid gewinnt man etwas über 300 g Benzoylverb. — Bei der Dest. des Reaktionsgemisches, das bei gelindem Erwärmen der Benzoylverb. mit PCl_5 gewonnen wird u. das Imidechlorid $C_6H_5 \cdot O(Cl) : N \cdot (CH_2)_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ enthält, bildet sich der Chlorbutylphenyläther, $Cl \cdot (CH_2)_4 \cdot O \cdot C_6H_5$; stark lichtbrechende, aromatisch riechende Fl., Kp_{15} 147°. — Der gechlorte Äther gibt mit Phenolnatrium den Butandiol-diphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot O \cdot C_6H_5$; Blättchen aus A., F. 99°; wl. in k. A. — Beim Erhitzen des gechlorten Äthers mit konz. HCl im Rohr auf mindestens 130° entsteht das 1,4-Dichlorbutan, $Cl \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$. — Mit KJ setzt sich in alkoh. Lsg. der Chlorbutylphenyläther in den Jodbutylphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot J$, um; Blättchen, F. 43—44°; Kp_{15} 155—160°; ll. in allen Lösungsmitteln. — Bei 6-stdg. Erhitzen des Jodäthers mit konz. HJ auf 100° wird das 1,4-Dijodbutan, $C_4H_8J_2$, erhalten. — Die Umsetzung der obigen Benzoylverb. mit PBr_5 erfolgt nicht analog der mit PCl_5 ; wahrscheinlich findet hier eine Br-Substitution im aromatischen Kern statt. — Man gelangt zu dem 1,4-Dibrombutan, wenn

man das Diphenoxybutan mit HBr auf 130—140° erhitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4357—62. 29/12. [8/12.] 1906. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. v. Braun, *Über die ξ -Bromönanthylsäure*. Aus dem kürzlich von BRAUN und MÜLLER (S. 277) erhaltenen Nitril der Phenoxyönanthylsäure, $C_8H_7 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot CN$, wurde die S. selbst und aus dieser die von v. BAETKE und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 858; C. 1900. I. 1022) beschriebene ξ -Bromönanthylsäure dargestellt. Es gelang nicht, die gebromte S. in das Lacton der ξ -Oxyönanthylsäure (s. nebenst. Formel) überzuführen. Bei der B. des 8-gliedrigen Lactonringes macht sich ein ähnlicher Widerstand geltend wie bei der B. des 8-gliedrigen Heptamethylenringes.



Bei 3-stdg. Kochen des aus Jodhexylphenyläther und KCN erhaltenen Nitrils mit einer Lsg. von Na in A. und etwas W. entsteht ξ -Phenoxyönanthylsäure, $C_8H_7 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$; weiße Krystallmasse, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Ä. PAe. bei 56—57°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer in PAe. — Ag·C₁₀H₁₂O₂. Ziemlich lichtbeständiges Krystallpulver, wl. in h. W. — Bei 7 bis 9-std. Erhitzen mit rauch. HBr auf 80° geht die Phenoxyönanthylsäure in Phenol u. die ξ -Bromönanthylsäure, Br(CH₂)₆·CO₂H, über. Nimmt man das Reaktionsprod. mit Ä. auf und destilliert nach dem Verjagen des Ä. den Rückstand mit Wasserdampf, so geht das Phenol über. Die gebromte S. wird bei der Dest. in die Oxyönanthylsäure übergeführt und als solche in W. gelöst. Beim Konzentrieren dieser wss., HBr-haltigen Lsg. setzt sich die Oxyssäure wieder zur gebromten S. um, die sich durch Dest. reinigen läßt. Sie wird so als ein Öl vom Kp₁₂. 165—167° erhalten, das zu einer weißen, bei 30—31° schm. Krystallmasse erstarrt; färbt sich bei längerem Liegen gelblich u. bei längerem Kochen dunkler, scheint aber dabei keine tiefgreifende Zers. zu erleiden. In kleinen Mengen dest. sie zwischen 280 u. 300° unzers. — Das Verhalten der ξ -Bromönanthylsäure bei Temperaturerhöhungen und gegen h. W. stimmt im großen ganzen mit dem der α - und β -gebromten SS. überein, die beim Kochen mit W. in Oxyssäuren übergeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4362—65. 29/12. [8/12.] 1906. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

B. Menshutkin, *Über einige molekulare Verbindungen des Calciumchlorids* (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 1010—36. 25/12. 1906. — C. 1906. II. 1715.)

V. ZAWIDZKI.

A. Windaus u. A. Hauth, *Über Stigmasterin, ein neues Phytosterin aus Calabarbohnen*. Es ist bereits eine große Anzahl von Phytosterinen aus verschiedenen Pflanzenmaterialien isoliert worden, doch erscheint es fraglich, ob alle diese einander sehr ähnlichen Körper chemische Individuen darstellen. — Letzteres gilt z. B. für das von HESSE (LIEBIGS Ann. 192. 175) aus den Calabarbohnen, abgeschiedene, bei 133° schmelzende Phytosterin nicht. Nachdem Versuche, die Zerlegung des Rohmaterials durch fraktionierte Krystallisation oder mit Hilfe der Ester zu erreichen, fehlgeschlagen waren, ermittelten die Vf., daß bei der Bromierung der Acetylerster zwei verschiedene Bromide entstehen, die sich, dank ihrer ungleichen Löslichkeit, ziemlich glatt voneinander scheiden lassen. Durch vorsichtige Behandlung mit Zinkstaub oder Na-Amalgam konnte aus den Bromadditionsprodd. das Halogen wieder entfernt und die ursprünglich in den Acetaten vorhandene Doppelbindung wieder hergestellt werden. Die durch Verseifen der Acetate gewonnenen Alkohole verhielten sich wie einheitliche Verb.; daß sie bereits im Ausgangsmaterial enthalten waren, geht daraus hervor, daß sie durch Acetylieren und Bromieren in dieselben Körper übergeführt werden konnten, die auch aus dem Rohphytosterin entstanden waren. — Der bei 136—137° schm. A. aus dem leichter l. Acetatbromid erwies sich als identisch mit dem *Phytosterin aus*

Weissenkeimlingen. dem sog. *Sitosterin*; seine Menge im Rohphytosterin der Calabarbohnen ist = 80%; er hat die Zus. $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{44}O$ u. addiert ebenso wie seine Ester 1 Mol. Brom. — Der bei 170° schm. Alkohol aus dem schwerer l. Bromid, der 20% des Rohphytosterins ausmacht, besitzt die Formel $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{44}O$; sein Acetat nimmt 2 Mol. Brom auf. Die Substanz krystallisiert wie das typische Phytosterin vom F. 136–137° mit 1 Mol. H_2O und ist diesem auch in der Krystallform außerordentlich ähnlich; sie hat wegen ihres V. in der Calabarbohne (*Physostigma venenosum*) den Namen „*Stigmasterin*“ erhalten.

In dem Auffinden dieses neuen phytosterinartigen Stoffes, der sich von einem Triterpen, $C_{30}H_{48}$, ableitet, erblicken Vff. eine wichtige Stütze für die Auffassung der *Cholesterine als Terpendervate*. — Bei der Prüfung der Frage, ob das Stigmasterin noch in anderen Pflanzen vorkommt, wurden bisher nur das schon erwähnte Sitosterin u. dann auch das *Phytosterin des Rübböles* zum Vergleich herangezogen; ersteres erwies sich hierbei als einheitlich, während letzteres als Gemisch von Phytosterinen mit 1 u. mit 2 Doppelbindungen erkannt wurde. — Sollte das leicht nachweisbare Stigmasterin in gewissen Pflanzenölen stets vorkommen, in anderen aber fehlen, so ließe es sich vielleicht für die Charakterisierung dieser Öle verwerten.

Das von MERCK gelieferte *Rohphytosterin* wurde mit Acetanhydrid acetyliert; 20 g *Acetylderivat* lieferten beim Zufügen von in Eg. gelöstem Brom 6,5 g kleiner Kryställchen, die sich als *Stigmasterinacetattetrabromid*, $C_{27}H_{40}(H_{22})O_2Br_4$, erwiesen; vier- oder sechseckige Blättchen aus Chlf. + A.; F. 211–212° unter Zers.; swl. in Alkoholen, Eg., wl. in Aceton, Ä.; ll. in Chlf. — Geht bei 3-stdg. Kochen mit Zinkstaub und Eg. in *Stigmasterinacetat*, $C_{27}H_{40}(H_{22})O_2$, über; rechteckige Blättchen aus A.; F. 141°; verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie Sitosterinacetat u. wird durch 2-stdg. Kochen mit A. + 50%ig. KOH zu *Stigmasterin*, $C_{27}H_{40}(H_{22})O$, verseift. Krystalle aus A., die bei 170° schm. und u. Mk. denjenigen des typischen Phytosterins zum Verwechseln ähnlich sind; $[\alpha]_D^{21}$ (in Chlf.) = –45,01°; $[\alpha]_D^{24}$ (in Ä.) = –44,87°; enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O . — *Stigmasterinpropionat*, durch 2-stdg. Kochen mit Propionsäureanhydrid bereitet, scheidet sich aus A. in Prismen ab; F. 122°. — *Tetrabromid*, $C_{27}H_{40}(H_{22})O_2Br_4$. Krystalle, die bei 202° unter Zers. schm. und sich gegen Solvensien wie das Acetat verhalten. — Bei 2-stdg. Erhitzen des Stigmasterins mit Benzoesäureanhydrid auf 150° wurde das *Benzoat*, $C_{27}H_{40}(H_{22})O_2$, gewonnen; rechteckige Tafeln aus Chlf.-A.; F. 160°; wl. in h. A. — Durch Verreiben mit PCl_5 läßt sich Stigmasterin in das *Chlorid*, $C_{27}H_{47}(H_{44})Cl$, umwandeln; Prismen aus A.; F. 95°; vereinigt sich mit Brom zum *Stigmasterinchloridtetrabromid*, $C_{27}H_{47}(H_{44})ClBr_4$; Krystalle aus Chlf.-A.; F. 180° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4378–84. 29/12. [26/11.] 1906. Freiburg i. B. Medizin. Abt. d. Univ.-Lab.)

STELNER.

J. Lewkowitsch, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses*. Gegenüber den Versuchsergebnissen MARCUSSEONs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3486; C. 1906. II. 1813), die gegen eine stufenartige Verseifung der *Fettsäuretriglyceride* zu sprechen schienen, bleibt Vf. unter Hinweis auf seine früheren Veröffentlichungen (Chem. Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse Bd. I, S. 41; Jahrbuch der Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 92; C. 1900. I. 402) bei seiner bisherigen, entgegengesetzten Ansicht stehen. Insbesondere habe MARCUSSEON „partielle“ Verseifung mit „stufenweiser“ zusammengeworfen und größtenteils gerade solche Versuchsbedingungen gewählt, unter denen die als Zwischenprod. auftretenden Di- und Monoglyceride weiter zerlegt würden, während einige andere Versuchsergebnisse MARCUSSEONs geradezu als Beweise für die stufenartige Verseifung anzusehen seien. Die von MARCUSSEON dagegen vertretene Ansicht, daß die höheren Acetylzahlen wahrscheinlich durch Anreicherung oxyssäurehaltiger Bestandteile (infolge O-Aufnahme oder

Anhydridbildung der Fettsäuren) oder durch Eiweißspaltungsprod. bedingt seien, könne Vf. nicht anerkennen, da MARCUSSEON kein experimentelles Material dafür beigebracht habe. Die von MARCUSSEON angeführten Ansichten BALBIANOS, FANTOS u. HOLDES seien teils vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 93; 36. 175. 3766; 37. 884; C. 1900. I. 402; 1903. I. 483; 1904. I. 126. 1039), teils von KREMANNS (vgl. Vfa. Bericht im Jahrbuch d. Chem. 14. 429; 15. 419) bereits widerlegt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4095—97. 8/12. [15/11.] 1906. London.) HAHN.

Thomas Slater Price und Douglas Frank Twiss, *Die elektrolytische Darstellung der Dialkyldisulfide*. (Vorläufige Notiz.) Bei der Elektrolyse einer konz. wss. Lsg. des als BUNTES Salz bekannten Äthylatriumthiosulfat entsteht *Diäthyl-disulfid* an der Anode und scheidet sich als Öl an der Oberfläche ab. Die Lsg. enthielt eine äquivalente Menge Natriumdicarbonat, da sonst das Äthylatriumthiosulfat durch die entstehende Schwefelsäure unter B. von etwas Mercaptan zersetzt wurde. Das Disulfid hat den Kp. 152°. Es liefert mit Silbernitrat eine *Verbindung* $(C_2H_5)_2S_2 \cdot AgNO_3$. Ähnliche Resultate ergab die Elektrolyse einer Lsg. von Benzyl-natriumthiosulfat. — *Dibenzyl-disulfid* krystallisiert aus A. F. 70°. Es gibt die *Verb.* $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_2 \cdot AgNO_3$. (Proceedings Chem. Soc. 22. 260. 26/10. 1906. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

W. Tschelinzew, *Thermochemische Untersuchung der Zersetzung von magnesium-organischen Ätherkomplexen durch Wasser*. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 962 bis 975. 25/12. 1906. — C. 1906. II. 314 u. 315.) V. ZAWIDZKI.

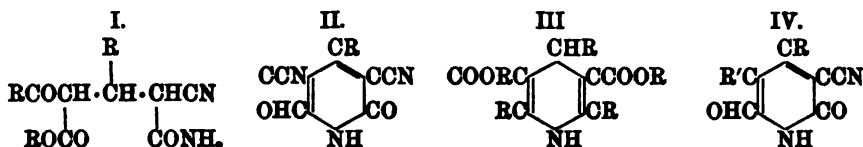
W. Tschelinzew, *Bildungswärme der individuellen, halogenierten, magnesium-organischen Verbindungen aus den Elementen und die Wärmetönung ihrer Darstellungsreaktion aus halogenierten, organischen Verbindungen und Magnesium*. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 975—80. 25/12. 1906. — C. 1906. II. 315.) V. ZAWIDZKI.

P. Petrenko-Kritschenko u. W. Kantschew, *Über die Bildungsgeschwindigkeit der Ketoxime*. In Fortsetzung der früheren Unters. der Umsetzungsgeschwindigkeiten der Ketone mit Phenylhydrazin u. $KHSO_5$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 36. 1505; C. 1906. I. 870; LIEBIGS Ann. 341. 15; C. 1906. II. 814) hatten Vff. die Umsetzungsgeschwindigkeiten dieser Verb. mit Hydroxylamin in 50%ig. A. studiert. Da es sich herausgestellt hatte, daß die Reihenfolge der Umsetzungsgeschwindigkeiten der Ketone mit Hydroxylamin dieselbe wie mit Phenylhydrazin und $KHSO_5$ ist, so werden hierdurch auch die allgemeinen Schlußfolgerungen der genannten Unters. bekräftigt. Weiter bestimmten Vff. die Umsetzungsgeschwindigkeiten des Hydroxylamins mit Ketonensäureestern. Das allgemeine Ergebnis dieser Unters. war, daß durch Ersatz einer Methylgruppe der Ketone durch eine Carbothoxylgruppe die Geschwindigkeit der fraglichen Umsetzung stark herabgedrückt wird. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 773—82. 1/12. 1906. Odessa. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Emil Alphonse Werner, *Einwirkung der Bernsteinsäure auf Kaliumdichromat. Notiz über eine schwarze Modifikation des Chromsesquioxids*. Erhitzt man eine Mischung von fein gepulvertem Kaliumdichromat (1 Mol.) u. Bernsteinsäure (6 Mol.), so beginnt wenige Grade über dem Kp. der S. (181°) die Rk. Es entsteht eine *Verb.* $Cr_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 7H_2O$, welche nicht die Eigenschaften einer chrom-organischen S. besitzt. Sie ist unl. in W. und hinterläßt beim Verbrennen an der Luft einen Rückstand von schwarzem Chromsesquioxid. Auch das durch Zers. desselben mit NaOH entstehende Chromhydroxyd hinterläßt beim Glühen eine jetschwarze Modi-

fikation des Sesquioxids. (Proceedings Chem. Soc. 22, 257—58. 26/10. 1906. Ausführ. Ref. nach J. Chem. Soc. London später.)
POSNER.

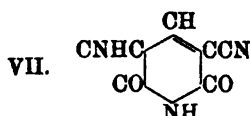
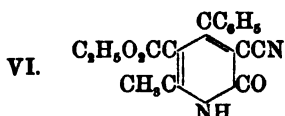
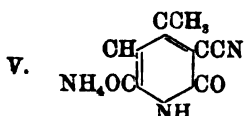
Isilio Guareschi, *Neue Derivate der δ -Keton säuren*. Bei der Einw. von Aldehyden auf ein Gemisch von β -Ketonester und Cyanessigester bei Ggw. von NH_3 bilden sich im wesentlichen drei Prodd.: a) ein Kondensationsprod. mit offener Kette der Formel I., das aus 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Cyanessigester entstanden ist, b) ein cyclisches Reaktionsprod. (Formel II.), entstanden aus 2 Mol. Cyanessigester und c) eine Verb. von 2 Mol. Acetessigester (Formel III.). Daneben entstehen Verbb. durch Einw. von Ammoniak auf die beiden Ester des Schemas IV., wie sie vom Vf. seit 1895 beschrieben worden sind. Die Menge der Verbb. a.



schwankt je nach der Natur des Aldehyds; n-Butylaldehyd und Benzaldehyd geben reichliche Mengen solcher Verbb., während bei Isobutylaldehyd kein derartiges Amid isoliert werden konnte. Durch HCl werden die Verbb. der Formel I. in die entsprechenden Nitrile der β -Alkyl- γ -carboxyalkyl- δ -acetbuttersäuren, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOR})\text{CHRCH}_2\text{CN}$, verwandelt, die leicht Nitrile der Formel $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CHRCH}_2\text{CN}$ liefern, aus denen α -Keto- γ -alkylglutarsäuren, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CHRCH}_2\text{COOH}$, und β -substituierte δ -Acetbuttersäuren, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHRCH}_2\text{COOH}$, entstehen. Auf diese Weise kann man aus Ketten mit 3 und 2 C zu Hexanverbb. gelangen.

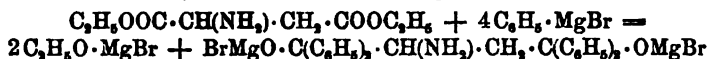
Experimenteller Teil. 1. n-Butylaldehyd. Aus 13 ccm Acetessigester (1 Mol.) und 11,3 ccm Cyanessigester (1 Mol.) wird durch 7,2 g des Aldehyds (1 Mol.) und 30—35 ccm 22,5%ig. NH_3 neben den NH_4 -Salzen des Cyanmethylglutaconimids (Formel V.) u. des Propylidicyandoxypyridins (vgl. Vf., Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 37; C. 1902. II. 699) das α -Amid des β -Propyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbuttersäurenitrils, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, erhalten. Glänzende, farblose Prismen, F. 205—206°, unl. in k., l. in w. W., A., Essigsäure, fast unl. in Ä., l. in NaOH unter NH_3 -Entw. Liefert mit HCl, D. 1,12, beim Erhitzen neben einem nicht näher untersuchten Öl das β -Propyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbutylnitril, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CN}$, aus sd. W. lange Nadeln, F. 125—126°; reduziert KMnO_4 . Mit 60%ig. H_2SO_4 bildet die Verb., F. 205 bis 206°, anscheinend die β -Propyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbuttersäure, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$. — Mit Acetessigsäuremethylester (1 Mol.), Cyanessigester (1 Mol.) und NH_3 (3 Mol.) ergab n-Butylaldehyd das niedere Homologe der Verb., F. 205—206°, einen Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2$, wohl der Formel $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, aus W. Krystalle, F. 248—249°. — 2. Propylaldehyd. Aus 1 Mol. dieses Aldehyds, 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Cyanessigester wurde bei Ggw. von NH_3 das α -Amid des β -Äthyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbutylnitrils, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, F. 199—200°, erhalten, das beim Erhitzen mit HCl, D. 1,12, in CO_2 , NH_4Cl und eine Verb., F. 92—94°, höchstwahrscheinlich das β -Äthyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbutylnitril, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CN}$, zerfällt. — 3. Äthylaldehyd. Dieser liefert unter den bei den vorhergehenden Aldehyden beschriebenen Bedingungen neben Methylidicyanglutaconimid und Hydrocollidindicarbonsäureester, F. 130—131°, anscheinend das α -Amid des β -Methyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbutylnitrils, $\text{CH}_3\text{OOCH}(\text{OOCC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, F. 212

bis 213°, l. in A., fast unl. in Ä. In ganz geringen Mengen entsteht diese Verb. nach Quenda auch bei Einw. von NH_3 und Cyanessigester auf den Äthylidenacetessigester. — 4. Benzaldehyd. Analog wie aus den Fettaldehyden läßt sich auch aus diesem Aldehyd (1 Mol.) mit Acetessigester (1 Mol.) und Cyanessigäthyl- oder -methylester (1 Mol.) und NH_3 (3 Mol.) das α -Amid des β -Phenyl- γ -carboxäthyl- δ -acetbutylnitrils, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, gewinnen. Aus sd. W. lange Nadeln, F. 225–226°, fast unl. in k., etwas mehr l. in sd. W., wl. in k., mehr l. in w. kons. A., unl. in Ä., l. in w. Alkalien unter NH_3 -Entw. Mit HCl liefert es das entsprechende Nitril, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CN}$, F. 152 bis 154°. — Bei der Rk. des Benzaldehyds mit den zwei Estern entsteht anscheinend auch eine von dem Amid, F. 225–226°, durch Austritt von H_2 und H_2O ableitbare cyclische Verb., ein β -Cyan- γ -phenyl- β' -carboxäthyl- α' -methyl- α -oxypyridinester, F. 226–227° (Formel VI). — Bei Anwendung von Acetessigsäuremethylester,



$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$, statt des Äthylesters wurde wieder das niedere Homologe, das α -Amid des β -Phenyl- γ -carboxmethyl- δ -acetbutylnitrils, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, farblose, glänzende Krystalle, F. 234–235°, erhalten. — 5. Formaldehyd. Auch dieser Aldehyd liefert anscheinend Prismen eines Amids der Formel $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CN}$, F. 178–180°, neben größeren Mengen eines Dicyanprodukts (Formel VII). (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 41. 13/5. 1906. 22 SS. Turin. Univ.: Sep. v. Vf.) ROTHE-Cöthen.

C. Paal u. Erich Weidenkaff, *Über die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Asparaginsäureester*. In drei vorangegangenen Abhandlungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1686; 39. 810. 2062; C. 1905. I. 1534; 1906. I. 1151; II. 242) haben Vff. über das Verhalten des Glykokoll- und Diäthylaminoessigsäureesters gegen Alkylmagnesiumsalze berichtet; als ersten Vertreter der Diaminosäuren haben sie nunmehr auch den Asparaginsäurediäthylester der GRIGNARDSchen Rk. unterworfen. — Sie gewannen den Ester nach der E. FISCHERSchen Methode als ziemlich dickflüssiges, inaktives Liquidum vom Kp_{760} 126–128° und ließen seine äth. Lsg. unter starker Kühlung zu Phenylmagnesiumbromid zufließen. Da die NH_2 -Gruppe auf das Arylmagnesiumsalz zers. einwirkt, ist ein erheblicher Überschuß des letzteren erforderlich; die lebhaftete Umsetzung führt nach der Gleichung:



zu einer amorphen Doppelverb., deren Zerlegung mit Eis u. verd. Essigsäure 60 bis 70%, der theoretischen Menge racem. 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-aminobutan-1,4-diol, $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$, liefert. Blättchen aus verd. A.; F. 149–150°; zll. in Ä., A., Aceton, Bzl.; swl. in W., PAe.; das Acetat ist ll., während die Salze mit Mineralsäuren nur wl. sind. — Chlorhydrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Krystallkörnchen aus viel Ä.; F. 235°; l. in h. A., schwerer in sd. W.; bei der Einw. überschüssiger alkoh. HCl werden die tertiären Hydroxyle partiell durch Chlor ersetzt. — Nitrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HNO}_3$, fällt aus der Lsg. des Chlorhydrats auf Zusatz von verd. HNO_3 in amorphen Körnchen aus. F. 168–171°; l. in sd. A., fast unl. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4344–46. 29/12. [11/12.] 1906. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

James Colquhoun Irvine u. Agnes Marion Moodie, *Die Addition von Alkyl-*
XI. 1.

haloiden an alkylierte Zucker und Glucoside. (J. Chem. Soc. London 89. 1578—90. Nov. 1906. St. Andrews Univ. St. Salvator u. Leonard College. Chem. Lab. — C. 1906. II. 1401.)
POBNER.

Emil Alphonse Werner, *Notiz über eine Verbindung aus Thiocarbamid und Jodkalium*. Vf. erhielt gelegentlich ein Tetrathiocarbamidkaliumjodid, $(CSN_2H_4)_4 \cdot KJ$, das dem schon bekannten Tetrathiocarbamidammoniumbromid, $(CSN_2H_4)_4 \cdot NH_4Br$, analog ist. Es entsteht quantitativ beim Mischen der h. absol. alkoh. Legg. der Komponenten. Lange Nadeln. F. 189—190°. Läßt sich aus konz., wss. Leg. umkrystallisieren, dissoziiert aber in verd. wss. Leg. Analoge Na-Verbb. ließen sich nicht erhalten; eine analoge Verb. mit Bromkalium entsteht nur schwierig. (Proceedings Chem. Soc. 22. 245. 26/10. 1906. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.)
POBNER.

Nikolaj Menshutkin sen, *Die Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen in den Polymethylenreihen*. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 980—1009. 25/12. 1906. — C. 1906. II. 1402. 1724.)
V. ZAWIDZKI.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme einiger organischer Fluorverbindungen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 415—29. Dez. [1/7.] 1906. Gand. Lab. f. allg. Chem. d. Univ. — C. 1906. II. 1567.)
HAHN.

Iwan von Ostromisslensky, *Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des o-Nitrotoluols*. Die länger bekannte α -Modifikation erhält man durch Unterkühlen der fl. Substanz bis etwa -17° . Die β -Modifikation konnte nach der Vorschrift des DRP. 158219 (C. 1905. I. 702) nicht erhalten werden, wohl aber nach einer neuen Methode durch Eintauchen des fl. o-Nitrotoluols in eine Kältemischung von -50 bis -60° . Dabei entsteht zuerst die labile α -Modifikation, die sich aber rasch von selbst in die stabilere β -Modifikation umwandelt. Die α -Modifikation wurde in langen, sternartigen, durchsichtigen Nadeln, F. $-10,56^\circ$, die β -Modifikation in undurchsichtigen Büscheln vom F. $-4,14^\circ$ erhalten. Der Umwandlungspunkt liegt nahe beim F. der α -Modifikation. Durch kryoskopische Versuche werden die Gefrierkonstanten K bestimmt und daraus nach der VAN'T HOFF'schen Formel die molekularen Schmelzwärmen W berechnet. Für die α -Modifikation ist K 50,8, W 3714 cal.; für die β -Modifikation K 71,8, W 2758 cal. Die Differenz der molekularen Schmelzwärmen beträgt also 956 cal. In o-Nitrotoluollsg. wird ferner durch kryoskopische Vers. das Mol.-Gew. des Jods entsprechend J_8 , das des Schwoefels entsprechend S_{10} bis S_{11} erhalten.

Da für o-Nitrotoluol keine Tautomerie möglich ist, so scheint *Motomerie* (KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2809; C. 1903. II. 1127) vorzuliegen. Um festzustellen, ob auch andere Substanzen diese Eigenschaft zeigen, werden eine Reihe von Verb. nach dem oben gegebenen Verf. behandelt. Danach existieren noch in zwei Modifikationen: o-Chortoluol Schmelzpunktsdifferenz k 5,8°; o-Toluidin k 5°; o-Bromtoluol k 5,1°; o-Chlorphenol k 7°. Die β -Modifikation der letzteren Verb. schmilzt bei 0° u. krystallisiert in großen weißen, undurchsichtigen Würfeln. Der Umwandlungspunkt der beiden enantiotropen Modifikationen dieser Substanz liegt zwischen -17 und -50° . Eine dritte Modifikation des o-Chlorphenols, F. $-4,1^\circ$, konnte beobachtet, aber noch nicht genau untersucht werden. (Z. f. physik. Ch. 57. 341—48. 11/12. 1906. Karlsruhe. Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.)
BRILL.

E. Wedekind und E. Fröhlich, *Über die Aktivierung der Äthylmethylbensyl-*

phenylammoniumbase. (XXVI. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.) Die älteren, sowohl von WEDEKIND und OBERHEIDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2727; C. 1904. II. 590), wie auch von JONES (J. Chem. Soc. London **85**. 225; C. 1904. I. 437) festgestellten Werte für das Drehungsvermögen der Base $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)\text{N} \cdot \text{OH}$, die bei der fraktionierten Krystallisation des *d*-Camphersulfonats aus Methylformiat, bezw. Methylacetat und Äthylal erhalten wurden, waren viel niedriger als die entsprechenden Zahlen für die homologen Basen und haben sich nunmehr durch Anwendung großer Mengen Material und 13-maliges Umlösen des Salzes aus eiskaltem Chlf. + Ä. ganz erheblich erhöhen lassen; immerhin betrachten es Vff. als zweifelhaft, ob das Maximum der Drehung bereits erreicht wurde. — Bei ihren Vers. mit dem aktiven Jodid der gleichen Base zeigte sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehgröße: die Chlf.-Lsg. drehte stärker als die A.-Lsg., erlitt aber — im Gegensatz zur anderen — rasche *Autoracemisation* des gelösten Salzes. — *Methyläthylphenylbensylammoniumbromid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NBr}$, aus Benzylbromid u. Methyläthylanilin; Prismen aus A. + Ä.; zers. sich bei 158—159°; zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das bereits von JONES beschriebene Jodid. — Ging beim Kochen mit Ag-*d*-Bromcamphersulfonat in Essigester + wenig A. in das Salz $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NBrS}$ über; Krystalle aus Essigester-A.; F. 137—138°; ließ sich durch Fraktionieren aus W. oder Essigester, Chlf. + Ä. nur äußerst langsam aktivieren. — Die Spaltung gelang dagegen relativ rasch mit dem bei 180—181° schm. *d*-Camphersulfonat, dessen $[\alpha]_D$ in der 13. Fraktion auf +116,1° gestiegen war, woraus sich für das aktive Ion des Salzes ein $[\alpha]_D$ von +64,4° berechnet. — Das mit KJ dargestellte *aktive Jodid* fiel aus k. A. + Ä. in Spießen aus, die sich bei 143—144° zers.; in A. war $[\alpha]_D = +41,41^\circ$, $[\eta]_D = +138,8^\circ$; in Chlf. $[\alpha]_D = +56,49^\circ$, $[\eta]_D = +189,2^\circ$. Letzterer Wert sank beim Stehen der Lsg. im zerstreuten Tageslicht innerhalb 1 Stde. auf +174°, innerhalb 12 Stdn. auf 71,78°, u. nach 36 Stdn. war völlige Inaktivität eingetreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4437—42. 29/12. [30/11.] 1906. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ. — Riga. Lab. d. polytechn. Inst.)

STELZNER.

G. Piccinini und A. Delpiano, *Über die Cyanacetylmonochloraniline und die entsprechenden Oxamsäuren.* Cyanessigester reagiert mit den drei Monochloranilinen bei höherer Temperatur als mit Anilin, und zwar nimmt die Rk.-Fähigkeit in der Reihe $p > m > o$, entsprechend dem basischen Charakter der Verbb., ab. Bei diesen Kondensationen entstehen einzig und allein die entsprechenden *Cyanacetylchloraniline*, nach der Gleichung:



und keine Malondianilide, wie im Falle des Anilins (vgl. QUENDA, Atti della R. Accad. delle Sci. di Torino **27**). Die erhaltenen Cyanacetylchloraniline zeigen, abweichend von den sonst beobachteten Regelmäßigkeiten, ein Ansteigen des F. von der *o*-zur *m*-zur *p*-Verb., und ebenso verhalten sich die analogen *Chlorphenyloxamsäuren* in wasserfreiem Zustande. Mit der Zunahme des F. vermindert sich die Löslichkeit der 3 Cyanacetylchloraniline, deren Oxydierbarkeit in der *p*-Verb. $>$ in *o*- $>$ in *m*-Verb. ist. Mit überschüssigem KMnO_4 (4 O auf 1 Mol.) liefern die Chloraniline mit fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden *Oxamsäuren*, ohne daß gleichzeitig Chlorphenyloxamide entstehen. — Das Verhalten der 3 Chloraniline gegen Cyanessigester bestätigt die Anwendbarkeit der von GUARESCHI angegebenen Methode (Atti R. Accad. delle Sci. di Torino **27**) zur Trennung der Aniline von wahren aromatischen Aminen.

Experimenteller Teil. *Cyanacetyl-m-chloranilin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{CN}$. B. bei etwa 8-stünd. Erhitzen von 12,7 g *m*-Chloranilin (1 Mol.) mit 11,3 g Cyan-

essigester (1 Mol.) im Ölbade auf 190—195°. Weiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 142°, bei höherer Temperatur sich zers., all. in starkem A. und Aceton, wl. in Ä. und k. Bzl.; 1 Tl. in 2186 Tln. W. bei 17° l. — Das analog bei 14-stünd. Erhitzen auf 180—185° erhaltene *Cyanacetyl-o-chloranilin*, $C_6H_4N_2OCl$, bildet (aus 40%ig. A.) kleine, farblose Prismen oder dünne, glänzende Nadeln, F. 125°, all. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl.; 1 Tl. in 1017 Tln. W. bei 17° l. — Die entsprechende *p-Verb.* wurde durch 5-stünd. Kondensation bei 195—200° erhalten. (Aus 50%ig. A.) farblose, dünne Prismen, $C_6H_4ON_2Cl$, F. 204°, all. in konz. A. und Aceton, wl. in Ä. und k. Bzl.; 1 Tl. löst sich in 6714 Tln. W. bei 16,6°. — *p-Chlorphenyloxamsäure*, $C_6H_4(Cl)(NHCOCOOH)^2 + C_2H_6O$. B. aus 6 g Cyanacetyl-p-chloranilin in 100 ccm W. durch 450—500 ccm 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. im sd. Wasserbade. (Ausbeute 5 g des entsprechenden Kaliumsalzes.) Die aus dem K-Salz $C_6H_4O_2NClK$, glänzende Blättchen (aus 70%ig. A.), beständig auch bei mehrstünd. Erhitzen auf 120—125°, in wss. Lsg. durch überschüssige verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzte Säure bildet (aus A.) farblose Prismen, F. 190—191°, die an der Luft verwirren und den Krystallalkohol verlieren, ll. in konz. A., Aceton, swl. in Chlf., Bzl., k. W., löslicher in sd. Die k. gesättigte wss. Lsg. zeigt stark saure Rk., gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, käsigen, beständigen, mit $BaCl_2$ einen weißen, in der Wärme l., mit $FeCl_3$ einen orangenen und mit Quecksilberniträt und Bleiacetat weiße, voluminöse Ndd. — *o-Chlorphenyloxamsäure*, $C_6H_4(Cl)(NHCOCOOH)^2 + H_2O$. B. aus 5 g Cyanacetyl-o-chloranilin in 100 ccm W. durch 600 ccm 2,3%ig. $KMnO_4$ bei 70—80°. Das K-Salz $C_6H_4O_2NClK$ (aus 70%ig. A.), zu Rosetten vereinigte Nadeln (Ausbeute 4,8 g), liefert in wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 die freie Säure, farblose, prismatische Nadeln, F. 93—95° und wasserfrei 136—137°, ll. in 95%ig. A. und Aceton, wl. in k. W. Die k. gesättigte, wss. Lsg. fällt Ag-, Ca-, Ba-, Hg-, Pb-, Cu- u. Fe-Salze. *m-Chlorphenyloxamsäure*, $C_6H_4(Cl)(NHCOCOOH)^2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. B. aus 5 g Cyanacetyl-m-chloranilin, das rascher als die p- u. o-Verbb. oxydiert wird, in 100 ccm W. durch 500 ccm 3%ig. $KMnO_4$ bei 60—70°, K-Salz $C_6H_4O_2NClK$, (aus 70%ig. A.), glänzende Krystalle. Ausbeute 4,4 g. Die freie Säure bildet glänzende Nadeln (aus sd. W.), F. unter Schäumen zwischen 90—100°, wasserfrei 144—145°, ll. in A. und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf., l. in sd. W. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Sci. di Torino 41. 17/6. 1906. 16 SS. Turin. Chem.-Pharm. u. Toxikol.-Univ.-Inst. Sep. v. Vff.)

ROTH-Cöthen.

Frederick J. Alway u. Ross A. Gortner, *Die Kondensation der drei Nitroaniline mit p-Nitrosobenzaldehyd*. Die Leichtigkeit, mit der die drei Nitroaniline mit p-Nitrosobenzaldehyd unter B. der entsprechenden Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd-nitroanilide reagieren, entspricht ihrer Basizität. Am besten reagiert m-, weniger gut p-Nitroanilin; bei o-Nitroanilin war kein Kondensationsprod. isolierbar. — *m-Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd-m-nitroanilid*, $C_{11}H_8O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entsteht aus p-Nitrosobenzaldehyd und m-Nitroanilin in sd. Eg. oder aus m-Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd und m-Nitroanilin; ziegelrot, F. 239,5° (korr.); ll. in Nitrobenzol, wl. in A., Amylalkohol u. Eg.; wird durch k. verd. HNO_3 nur zum Teil zers. — Durch 1stdg. Erwärmen mit 13%ig. HCl auf 60—80° erhält man daraus *m-Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd*, $C_{11}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$; rote Nadelchen (aus verd. A.), F. 135° (korr.); all. in A., Amylalkohol, Eg. u. Nitrobenzol, ll. in Bzl., Toluol, Chlf., Essigester u. Aceton, wl. in Ä., CH_3OH , Lg. und CS_2 . — *Phenylhydrason*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, dunkelrote, rechteckige Blättchen, F. 213,5° (korr.). — *Oxim*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, gelbe Krystalle aus verd. A., F. 116° (korr.). *Amilid*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, gelbe Kryställchen (aus Bzl.-A.), F. 132° (korr.).

Aus p-Nitroanilin u. p-Nitrosobenzaldehyd in sd. Eg. erhält man *p-Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd-p-nitroanilid*, $C_{11}H_8O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot$

NO_2 ; rote Nadelchen (aus Eg.), F. 237—238,5° (korr.); wl. in A., ll. in h. Eg. — Gibt mit verd. HCl bei 60° *p*-Nitrobenzol-*p*-asobensaldehyd, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$; lange, rote Blättchen (aus Eg.), F. 221—222° (korr.); sl. in h., mäßig l. in k. Bzl., Eg., Nitrobenzol u. Amylalkohol; ll. in Aceton, Chlf. u. Essigester, wl. in A., CH_3OH , Ä., Lg. u. CS_2 . — Das *Anilid*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, entsteht durch 2 Minuten langes Erhitzen mit Anilin auf 110°; bei längerem Erhitzen erfolgt Zers. Orange Nadeln (aus Bzl.), F. 152° (korr.); unl. in absol. A. — *Oxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, gelb, schm. nicht unter 290°. (Amer. Chem. J. 36. 510—15. Nov. [15/6.] 1906. Nebraska. Chem. Lab. d. Wesleyan-Univ.) BLOCH.

J. v. Braun u. E. Beschke, *Über die Darstellung aromatischer Sulfoharnstoffe nach der Wasserstoffsuperoxydmethode*. Nach BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2726; 35. 817; C. 1900. I. 951; 1902. I. 711) wird die B. von Sulfoharnstoffen aus primären aromatischen Aminen und CS_2 durch die Gegenwart von H_2O_2 wesentlich beschleunigt. Die Vff. bestätigen diese Beobachtung durch weitere Beispiele. Die Methode ermöglicht die Darst. von Sulfoharnstoffen auch in Fällen, in denen ein bloßes Erwärmen mit CS_2 nicht zum Ziele führt. — Die Geschwindigkeit der Rk. ist nicht immer gleich groß, sinkt bisweilen sehr stark; auch bleibt die Rk. bisweilen aus. — Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Art und Stellung der Substituenten im Benzolkern läßt sich bisher mit Sicherheit nicht nachweisen.

Zur Darst. der Sulfoharnstoffe wurde in folgender Weise verfahren: 2 Mol. Amin wurden in wss. Suspension mit 1 Mol. CS_2 und einer 3%ig. H_2O_2 -Lsg. geschüttelt und das feste abfiltrierte Reaktionsprod. nach der aufeinanderfolgenden Extraktion mit verd. S. und CS_2 aus A. oder Aceton umkrystallisiert. — *m*-Toluidin gab den *m*-Ditolylsulfoharnstoff (F. 111°), *p*-Toluidin den *p*-Ditolylsulfoharnstoff (F. 176°). — Aus Cumidin entsteht der *Dicumylthioharnstoff* $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}]_2\text{CS}$; verfilzte Nadelchen, F. 149°, swl. in A. — *a*-m-Xylidin gab den *Dicylylsulfoharnstoff* (F. 152°). — Aus *p*-Aminobenzylcyanid wurde der *ω*-Dicyanditolylthioharnstoff, $(\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$, erhalten; Nadeln aus Aceton + W., F. 191°, fast unl. in A. — Aus *o*-Chloranilin entsteht erst bei mehrstdg. Stehen mit CS_2 und H_2O_2 der *Di-o-chlorphenylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH})_2\text{CS}$; F. 133° (GBOSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1088; F. 141°); sl. in A. — *m*-Chloranilin gab den *Di-m-chlorphenylthioharnstoff*. — *p*-Chloranilin verhielt sich wie die *o*-Verb. und gab den *Di-p-chlorphenylthioharnstoff*. — Aus *m*-Bromanilin, das leichter als die 3 Chloraniline reagierte, wurde der *Di-m-bromphenylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH})_2\text{CS}$, dargestellt; Nadeln aus A.; F. 128°. — *p*-Bromanilin gab den in A. wl. *Di-p-bromphenylthioharnstoff*. — Aus *p*-Jodanilin entsteht der *Di-p-jodphenylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{J} \cdot \text{NH})_2\text{CS}$; F. 181°. — *p*-Anisidin gab den *Di-p-anisylsulfoharnstoff*; Nadelchen aus A., F. 188°. — Die Umsetzung des *o*-Anisidins zum *Di-o-anisylsulfoharnstoff* erfolgte langsamer als bei der *p*-Verb. — Das *p*-Phenetidin gehört zu den aromatischen Basen, deren dithiocarbaminsäure Salze sich isolieren lassen. Schüttelt man das Dithiocarbamat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder ein Gemisch der Base (und CS_2 mit H_2O_2 , so erfolgt die Umsetzung zum *Diphenyldisulfoharnstoff* momentan und fast quantitativ. — *Anthranilsäuremethylester* und *p*-Aminobenzoesäurediäthylester setzten sich mit CS_2 nur sehr langsam um; die Sulfoharnstoffe konnten bisher nicht in analysenreiner Form gewonnen werden. Der Sulfoharnstoff aus *Anthranilsäuremethylester* wurde in zwei Modifikationen erhalten, einer weißen in A. ll. und einer gelben, in A. wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4369—78. 29/12. [8/12.] 1906. Göttingen. Chem. Institut der Univ.) SCHMIDT.

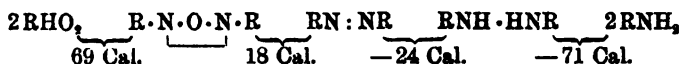
P. Lemoult, *Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger cyclischer Stickstoff-*

verbindungen. (Fortsetzung v. S. 75.) Vf. hat die thermischen Vorgänge studiert, welche sich beim Übergang eines aromatischen Nitrokörpers in die korrespondierende Aminoverb. abspielen, und zu diesem Zweck einige Hydrazo- u. Asoxyverb. untersucht. — *Hydrazoverbb.*: Die Verbrennungswärme des *Hydrazobenzols* beträgt nach der vom Vf. ausgeführten Best. 1603,9 Cal., während die Berechnung 1567 Cal. ergibt. Es sind also für die Bindung zwischen den beiden N-Atomen, N·N, außerdem +37 Cal. in die Rechnung einzusetzen. Für das *Phenylhydrazin* berechnet sich demnach der Wert $6 \times 102 + 4 \times 55 + 2 \times 16,5 - 3 \times 10 + 37 = 872$ Cal., welchen das Experiment mit 879,7 bestätigte. Das *Diazoaminobenzol*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, welches eine N:N- und eine N·N-Gruppe enthält, ergab bei der Best. 1602,6 bei der Berechnung 1630 Cal., woraus folgt, daß die beiden erwähnten Gruppen, wenn sie in einem Mol. vereinigt sind, einen geringeren thermischen Effekt besitzen, als der Summe der beiden Einzelwerte, $37 + 27$, entspricht. Die Verbrennungswärme des *Benzidins* endlich wurde zu 1564,1 Cal. gemessen und zu 1547 Cal. berechnet. Aus den Bildungswärmen des Hydrazobenzols —58,3 Cal., Phenylhydrazins —37,9 Cal., Diazoaminobenzols —91,5 Cal., Benzidins —18,5 Cal. u. *p-Aminoasobenzols* —70,5 Cal. ergibt sich für die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin ein thermischer Effekt von +39,8 Cal., für diejenige des Diazoaminobenzols in Aminazobenzol ein solcher von +21 Cal.

Asoxyverb.: Für die folgenden 4 Verb. ermittelte Vf. nachstehende Werte. I. = Bildungswärme, II. = gemessene, III. = berechnete Verbrennungswärme:

	I.	II.	III.
<i>Asoxybenzol</i>	—65,1	1541,7	1541
<i>o-Asoxyphenetol</i>	+32,0	2097,8	2103
<i>p-Asoxyphenetol</i>	+21,1	2108,7	2103
<i>m-Asoxytoluidin</i>	+41,0	1911,2	1903

Berechnet man die Verbrennungswärme des Asoxybenzols nach der bisher gültigen Formel, so findet man 1532 Cal. Unter Berücksichtigung des Wertes 37 Cal. für die Bindung N·N ergibt sich, daß bei Asoxyverb. die Größe φ den Wert 28 besitzen muß. Die sich beim Übergang der Nitroverbindung in das entsprechende Amin abspielenden thermischen Effekte sind die folgenden:



Amino- u. Oxyaminoderivate: Die Best. und Berechnungen erstreckten sich auf die vier folgenden Verb.:

	I.	II.	III.
<i>Phenyl-α-naphthylamin</i> . . .	—61,7	2019	1996
<i>Phenyl-β-naphthylamin</i> . . .	—50,3	2007,6	1996
<i>p-Aminophenol</i>	+44,0	763,3	770
<i>Phenacetin</i>	+88,5	1303	1306

(C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 772—75. [19/11.* 1906.])

DÜSTERBEHN.

O. Lehmann, *Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung.* Auf die Annahme von Reibungswiderständen, die sich der enantiotropen Umwandlung entgegenstellen, haben die Experimentatoren wie die Theoretiker verzichtet. Krystalle haben vektorielle Eigenschaften, z. B. Adhäsionswrkkg. an der Grenzfläche der beiden Modifikationen. In dem Sinne, daß die neu entstandenen Moleküle durch die angrenzenden Moleküle der ursprünglichen Modifikation in die richtige Stellung gedreht werden, kann man von molekularen Drehmomenten sprechen. Die Kräfte

können erhebliche Arbeit leisten; verhindert man die Arbeit, so kann die Umwandlung unmöglich gemacht werden. Der Eintritt der Umwandlung hängt also von der Größe und Richtung von Schubkräften ab, die in der Thermodynamik nicht berücksichtigt werden. Besonders stark ist die Arbeitsleistung beim *Paraasophenol*, dessen beide feste Modifikationen einen sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten haben. Trotzdem bei der Umwandlung Kontraktion eintritt, ist sie von einem starken Aufblähen begleitet. Die starke Arbeitsleistung wird also durch eine Gestalt-, keine Volumenänderung hervorgebracht. Vf. beobachtet die Umwandlung unter dem Mikroskop. Ist das Präparat eine Schmelze, so wird das Deckglas abgesprengt, und die glasige M. wird pulverig. Durch Schubkräfte kann die Umwandlung gehindert werden („Überkühlung“). Auch bei fließenden Krystallen können molekulare Drehmomente eintreten, die zwar keine schiebende Wrkg., aber doch eine regelmäßige gegenseitige Orientierung bewirken. Beim *Cholesteryleaprinat* ist das besonders gut zu beobachten; der Umwandlungspunkt ist 74,4°. (Ann. der Physik [4] 21. 381—89. 8/11. [12/8.] 1906. Karlsruhe). W. A. ROTH-Greifswald.

O. Anselmino, *Die Einwirkung von Phenolen auf Trichloressigsäure*. Nach LOSSEN und EICHOFF zerfällt die Trichloressigsäure beim Erhitzen mit W. oder einem Mol. Lauge in Chlf. und CO₂, beim Erhitzen mit 6 Mol. Lauge aber in Ameisensäure u. CO₂, während bei Anwendung von weniger als 6 Mol. beide Rkk. nebeneinander verlaufen. Die Tatsache, daß die vom D.A.B. IV. geforderte Identitätstark. — Auftreten eines Chloroformgeruches beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge — häufig ausbleibt, findet also ihre Erklärung in der Anwendung eines zu großen Laugenüberschusses u. dem dadurch bedingten Ausbleiben der ersteren Rk. — Die Spaltung in Chlf. und CO₂ tritt ebenfalls ein, wenn man Trichloressigsäure mit Resorcin oder Kresol erhitzt, jedoch ist die Zers. im letzteren Falle eine sehr langsame. Wird die Trichloressigsäure dagegen mit Phenol oder Thymol erhitzt, so tritt Zers. in HCl, COCl₂ u. CO im Sinne der Gleichung:



ein. Aus der letzteren Rk. folgt, daß die Angabe, wonach ein mit *Thymylum trichloraceticum* bezeichnetes Arzneimittel (Pharm. Centr.-H. 46. 684) durch Erhitzen von molekularen Mengen Trichloressigsäure u. Thymol erhalten wird, unzutreffend ist. Der *Trichloressigsäurethymolester*, C₁₅H₁₁O₂Cl₃, kann nur durch Umsetzung von Thymolnatrium mit Trichloracetylchlorid in Ggw. von Pae. erhalten werden; wasserhelle Fl., Kp₁₂, 110—111°, sd. unter n. Druck nicht unzers., färbt sich an der Luft allmählich blaugrün, unl. in Alkalien, wird aber sehr leicht verseift. Der analoge *Phenolester*, C₈H₅O₂Cl₃, sd. nicht unzers. bei 254—255°, ist aber etwas beständiger, wie der Thymolester. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 390—93. [5/10. 1906]. Greifswald. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Herbert Drake Law, *Elektrolytische Reduktion. I. Aromatische Aldehyde*. Bei der elektrolytischen Reduktion von aromatischen Aldehyden erhält man Verbb. vom Hydrobenzointypus, nach dem Schema $2\text{X} \cdot \text{CHO} + 2\text{H} = \text{XCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{X}$.

Die Gruppen —OH, —OCH₃, und CH₃, üben, in den Benzolkern eingeführt, keinen Einfluß auf die Reduktion aus. Ketone verhalten sich nicht so regelmäßig, vielmehr sind ihre Reduktionsprodd. immer infolge von Nebenrkk. verunreinigt. Bei den Verss. waren Anoden- und Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma getrennt. Als Anode diente Pt, das Material der Kathode wurde variiert (cf. folgendes Ref.). Es wurde der im Kathodenraum entwickelte Wasserstoff aufgefangen und mit einem Wasserstoffcalorimeter im selben Stromkreis verglichen. Die Stoffe,

die sich glatt reduzieren ließen, waren *Cuminol*, *Piperonal*, *Anisaldehyd*, *Vanillin*, *Salicylaldehyd*, *Anisoin*, *Cuminoin* und *Piperonyloin*. (Proceedings Chem. Soc. 22. 237; J. Chem. Soc. London 89. 1512—19. Okt. 1906. Elektrochem. Lab. Borough Polytechn. Institute. London.) SACKUR.

Herbert Drake Law, Elektrolytische Reduktion. II. Einfluß der Elektroden. In vorläufigen Verss. war festgestellt worden, daß die Geschwindigkeit, mit der *Benzaldehyd* elektrolytisch zu *Hydro-* u. *Isohydrobenzoin* an *Nickel*, *Platin*, *Eisen* u. *Kupferelektroden* reduziert wird, die gleiche war, obwohl das Kathodenpotential mit der Natur des Metalles variierte. Ist C die Konzentration des zu reduzierenden Stoffes an der Kathode, so ist die Reduktionsgeschwindigkeit $\frac{dc}{dt} = K \cdot C$. Ist h die zur Zeit t verschwundene Wasserstoffmenge u. H die bei vollständiger Reduktion verbrauchte, so muß $\frac{1}{t} \log \frac{H}{H-h} = k$ sein. Diese Gleichung wurde auch an den obengenannten Metallen bestätigt; K war bei allen von derselben Größenordnung. Die Geschwindigkeit ist also unabhängig vom Potential, jedoch nur, wenn die Konzentration des zu reduzierenden Stoffes an der Kathode klein ist. Am Blei dagegen, d. h. bei hohem Kathodenpotential, verschwindet mehr Wasserstoff, weil gleichzeitig eine Reduktion zu Benzylalkohol eintritt. Temperaturerhöhung beschleunigt die Diffusion und erhöht demgemäß auch die Reduktionsgeschwindigkeit. In saurer Lsg. (H_2SO_4) sind die Erscheinungen verwickelter als in alkali.

Die Versuchsanordnung war die im vorst. Ref. beschriebene, die untersuchten Stoffe ebenfalls dieselben wie vorher. (Proceedings Chem. Soc. 22. 237; J. Chem. Soc. London 89. 1520—27. Okt. 1906. Elektrochem. Department. Borough Polytechn. Institute London.) SACKUR.

D. Vorländer, Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Krystallisieren. Ähnliche Erscheinungen wie LEHMANN (Physikalische Ztschr. 7. 578; C. 1906. II. 858) an *Acylcholesterinen* hat Vf. bei Unters. eine Reihe von völlig anders zusammengesetzten Verbb. beobachtet. Während *p-Anisalamisidin* unter gewöhnlichen Bedingungen nur einen F. und einen E. zeigt, zeigt dieselbe Substanz, wenn man einzelne isotrope Tropfen unterkühlt, die Erscheinung des doppelten Krystallisierens (eine fl. anisotrope Phase), also zwei FF. Andererseits erstarren die Kondensationsprodd. direkt unter Umgehung der doppeltbrechenden Phase zur krystallisierten festen M. Ebenso verhalten sich *p-Anisalphenetidin* und *Anisal-p-aminoacetophenon*. Man muß die verschiedenen flüssigen Aggregatzustände offenbar auch als physikalische Isomere auffassen. Dafür sprechen auch Erscheinungen beim Schmelzen von *Anisalaminoazotoluol* und *Dianisylketasin*. Durch Unterkühlung kleiner Tröpfchen läßt sich beim *Anisalaminobenzoesäureäthylester*, durch Zusammenschmelzen mit Zucker beim *p-Asobenzoesäureäthylester* eine krystallinisch-flüssige Phase nachweisen.

Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich mit Sicherheit, daß doppeltes Schmelzen und Krystallisieren nicht auf Tautomerie beruhen. Bei Verbb., bei denen Tautomerie möglich ist, bei *p-Oxyazo-* und *p-Oxyazoxyverbb.*, *p-Oxyasinen* etc., fehlt die anisotrop-fl. Phase, tritt aber auf, sobald man in denselben Substanzen den tautomeren H durch Alkylierung beseitigt. Was die Beziehung zwischen Konstitution und dem Auftreten der krystallinisch-flüssigen Phase betrifft (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 803; C. 1906. I. 1245), so sind das Vorhandensein von energiereichen Gruppen wie C:C oder C:N oder N=N und der aromatische Charakter wesentlich für dieses Auftreten, doch wirken Phenyl u. auch Methoxyphenyl manchmal entgegen gesetzt.

bilden. — *p*-Phenylen-1,4-di-phenyl-1-methyl-2-chlor-3-propenon-1, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(CH_3) \cdot COC_6H_5$; aus 1 g Terephthalaldehyd, 2 g Äthylphenylketon u. 0,7 g HCl. Längliche, rhombische Tafelchen (aus Bzl.), Zersetzungspunkt 240° ; gibt beim Erhitzen im Vakuum bis nahe zum Zersetzungspunkt HCl und *p*-Phenylen-1,4-di-phenyl-1-methyl-2-propenon-1.

p-Tolylmethylketon. *p,p*-Tolyl-1-propenon-1-benzaldehyd, $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \cdot CHO$; aus 1 g Terephthalaldehyd, 1 g *p*-Tolylmethylketon und alkoh. KOH. Verflücht, gelbe Nadeln (aus A.), F. 130° , ll. in Bzl., Eg., h. A. u. Ä. — Phenylhydrazon, $C_{21}H_{18}ON_2$; wl. Nadeln (aus Bzl. + Xylol), F. 224° . — *p*-Phenylen-1,4-di-*p*-tolyl-1-propenon-1, $C_{26}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; aus 3 g Terephthalaldehyd, 6 g *p*-Tolylmethylketon u. alkoh. KOH; Nadeln (aus Eg. und A.), F. $236-238^\circ$, ll. in h. Bzl., Eg., A.; unl. in Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe; gibt, in Eg., mit Phenylhydrazin gelbe MM., welche die Pyrazolinkr. zeigen. — *p*-Phenylen-1,4-di-*p*-tolyl-1-chlor-3-propenon-1, $C_{26}H_{22}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; aus 1 g *p*-Terephthalaldehyd, 2 g *p*-Tolylmethylketon, Eg. und HCl; farblose Nadeln (aus Xylol); wird über 170° gelb, F. $228-230^\circ$, unl. in A., Ä. und Bzl.; gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 170° *p*-Phenylen-1,4-di-*p*-tolyl-1-propenon-1. — Anisylmethylketon. *p,p*-Methoxyphenyl-1-propenon-1-benzaldehyd, $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \cdot COH$; aus 1 g Terephthalaldehyd, 1 g Anisylmethylketon und alkoh. KOH. Große, gelbe Nadeln (aus A.), F. 121° , ll. in h. A., Eg., h. Ä. und Bzl.; gibt mit Phenylhydrazin eine Verb. $C_{28}H_{24}O_2N_2$; rötlichgelbe, rhombische Nadeln (aus verd. Pyridin), F. 208° unter Zers. — *p*-Phenylen-1,4-di-*p*-methoxyphenyl-1-propenon-1, $C_{28}H_{24}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; aus 1 g Terephthalaldehyd und 2,5 g Anisylmethylketon mit alkoh. KOH oder gasförmiger HCl in Eg.-Lsg. Gelbe Blättchen (aus Eg.), F. 250° ; wl. in Bzl., A., Ä. u. k. Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. (Monatshefte f. Chemie 27. 969–80. 30/11. [12/7.*] 1906. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

Frédéric Reverdin und Arthur Bucky, Nitrierung der *p*-Acetaminophenoxyessigsäure, des Diacetyl-*p*-aminophenols und des *p*-Acetanisids. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1099–1114. 20/11. 1906. — C. 1906. II. 1187.)

SCHMIDT.

G. Stadnikow, Über die Kupfersalze der Phenylaminoessigsäure. Vf. hat es unternommen, den chemischen Charakter der Aminogruppen in den Aminosäuren zu studieren. Zu dem Behufe stellte er zunächst die Kupfersalze der Phenylaminoessigsäure dar. Hinweise auf ein Kupfersalz dieser S. sind von TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 384; 14. 1968) gemacht worden. Da Salze bestimmter Zus. nach den gewöhnlichen Methoden nicht zu erhalten waren, so wurde in folgender Weise verfahren: Eine genau abgewogene M. der S. löste man in überschüssigem NH_3 (bei 30°), gab die entsprechende Menge titrierter Kupfersulfatlsg. hinzu und entfernte den NH_3 -Überschuß im luftverdünnten Raum bei $50-60^\circ$. Im Filtrat vom Kupfersalz konnte zur Kontrolle die Menge der Schwefelsäure u. des überschüssigen Cu bestimmt werden.

Das neutrale (?) Salz, $[C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COO]_2Cu \cdot H_2O$; kleine, hellblaue Krystalle, unl. in W., l. in NH_3 . — Das basische Salz, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOCuOH \cdot H_2O$; Kryställchen. Das Salz ist ziemlich unbeständig. — Das komplexe Salz, $C_6H_5 \cdot CH(N : Cu) \cdot COO \cdot Cu - OOC \cdot CH(N : Cu) \cdot C_6H_5 + CuSO_4 + 3H_2O$, hellblaues, in W. unl. Pulver; wird durch kochendes W. unter Ausscheidung von Kupferoxyd zers.; löst sich leicht in NH_3 . Es zers. sich bereits bei 130° . (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 943–49. 12/12. [18/5.] 1906. Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

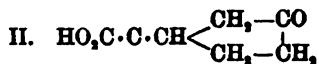
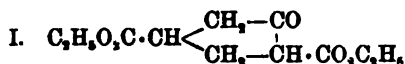
G. Mühlhausen, *Notiz über eine neue Bildungsweise des Phenylacetylen*. Beim Erhitzen von 1 Mol. Dibenzalacetontetrabromid mit alkoh. Kali entsteht unter quantitativer Abspaltung des Br (und des nötigen H) und darauffolgende partielle hydrolytische Spaltung unter Freiwerden von CO, in ca. 10% iger Ausbeute *Phenylacetylen* (2 Mol.).

Beim Eintragen des Dibenzalacetontetrabromids in eine h. Lsg. von KOH (dem $1\frac{1}{2}$ fachen der zur Abspaltung des gesamten Br nötigen Menge) in absol. A. trat heftige Rk. ein. Nach 4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde vom KBr, welches nur wenig CO, und einen amorphen organischen Körper, jedoch keine Ameisensäure enthielt, abfiltriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Der zunächst übergehende A. enthielt, neben etwas *Acetophenon*, ziemlich viel *Phenylacetylen*, welches direkt mit ammoniakalischer Silberlsg. gefällt u. durch seine orangefarbene Cu-Verb. identifiziert wurde. Die anderen, sehr hoch sd. und dabei zum Teil unter Kohleabscheidung sich zersetzenden Anteile enthalten wahrscheinlich das *Keton* $C_6H_5C : C \cdot CO \cdot C : CC_6H_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4146—47. 8/12. [27/11.] 1906. Hanau a. M.) HAHN.

J. Th. Henrard, *Über Hydroanethol*. Bei der Reduktion mit Ni u. Wasserstoff gehen *Anethol* u. *Methylchavicol* leicht u. quantitativ in *p-Propylanisol*, $K_{p_{101}}$ 213,5 bis 214,5° (korr.), über. Mit HNO₃ entsteht aus dem Reduktionsprod. ein in gelben Nadelchen krystallisierendes *Nitroprod.* Die mit 1 H₂O krystallisierende *Sulfo*säure, $C_6H_5(OCH_2)(HSO_3)(C_6H_5) + H_2O$, schm. bei 94°, ist ll. in W. u. A., in der Wärme l. in Bzl., Toluol und Chlf., unl. in k. Ä. (Chemisch Weekblad 3. 761—64. 8/12. [Nov.] 1906. Groningen. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Francis William Kay und William Henry Perkin jun., *Versuche über den Aufbau der Terpene*. IX. Teil. *Die Darstellung der Cyclopentanon-4-carbonsäure und der Cyclohexanon-4-carbonsäure* (δ -*Keto*hexahydrobenzoesäure). In einer früheren Arbeit (J. Chem. Soc. London 85. 418; C. 1904. I. 1439) hat PERKIN eine sehr mühevoll Methode zur Darst. der δ -*Keto*hexahydrobenzoesäure aus Pentan- α, γ , ϵ -tricarbonsäure mitgeteilt. Alle Vers. in analoger Weise *Cyclopentanon-4-carbonsäure* aus Butan- α, β, δ -tricarbonsäure zu erhalten, waren jedoch vergeblich. Dagegen haben die Vff. das gewünschte Ziel jetzt in folgender Weise erreicht und damit gleichzeitig für die Cyclohexanoncarbonsäure eine bequemere Gewinnungsmethode gefunden.

Aus 23 g Na in 350 ccm A., 160 g Malonester und 160 g Bromessigsäureester wird *Äthantricarbonsäureester* ($K_{p_{11}}$ 160—170°) dargestellt und dieser (246 g) mit 23 g Na in 350 ccm A. und 228 g β -Jodpropionsäureester in *Butan- α, β, δ -tetracarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{26}O_8$, umgewandelt. $K_{p_{11}}$ 200—203°. Dieser Ester (150 g) liefert beim Kochen mit konz. HCl (300 ccm) bis zur Lsg. *Butan- α, β, δ -tricarbonsäure*, $C_7H_{10}O_8$. Prismen aus Aceton. F. 116—118°. — *Äthylester*, $C_{18}H_{28}O_8$. Durch zweitägiges Kochen mit der fünffachen Menge 10% iger alkoh. H₂SO₄. $K_{p_{10}}$ 183 bis 185°, $K_{p_{10}}$ 205—206°. Behandelt man diesen Ester (137 g) in 2 Vol. Bzl. mit 23 g feinverteiltem Na und zers. nach Lsg. des Metalls mit verd. HCl und Eis, so erhält man *Cyclopentanon-2,4-dicarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{16}O_8$ (I.). $K_{p_{10}}$ 166°. Farbloses, blau fluoreszierendes Öl. Verseift man diesen Ester durch Kochen mit verd. H₂SO₄, so erhält man *Cyclopentanon-4-carbonsäure*, $C_6H_8O_5$ (II.). $K_{p_{10}}$ 197°. Harte



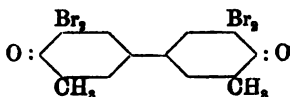
Krusten aus Bzl. F. 64—65°; ll. in W. und den meisten organ. Lösungsmitteln. —

Oxim, $C_6H_5O_2N$. Farblose Krystalle aus Ä. F. 141°; sll. in W. und A., wl. in Bzl. und PAe. — *Semicarbason*, $C_7H_{11}O_2N$. Harte Krusten aus W. Zersetzt sich bei ca. 190°.

Pentan- α,γ,ϵ -tricarbonsäureäthylester, $C_{14}H_{24}O_8 = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, wird durch Verestern der rohen Tricarbonsäure (l. c.) mit 10%ig. alkoh. H_2SO_4 erhalten. Farbloses Öl. $K_{p_{20}}$ 195°. $K_{p_{50}}$ 210°. Behandelt man diesen Ester (144 g) in Bzl. mit feinverteiltem Natrium (23 g), so entsteht analog *Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6$. Farbloses Öl. $K_{p_{20}}$ 180°. Erhitzt man den Ester mit 10%ig. H_2SO_4 , so liefert er *Cyclohexanon-4-carbonsäure* (δ -*Ketohexahydrobenzoesäure*), $C_7H_{10}O_4$. Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 67–68°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 269–70. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1640 bis 1648. Nov. 1906. Manchester. Victoria Univ. The SCHUNCK-Lab.) POSNER.

F. W. Semmler, *Zur Aufklärung der Konstitution und Synthese des Buccamphers (Diosphenols)*, $C_{10}H_{16}O_2$. Vf. weist die kürzlich (Chem.-Ztg. 30. 1090 und 1100; C. 1906. II. 1763) geltend gemachten Prioritätsansprüche KONDAKOWS entschieden zurück. KONDAKOW sei auf Grund seiner Resultate zu falschen Vorstellungen über die Konstitution des *Buccamphers* gekommen, während die Arbeit des Vfs. auf durchaus neuer Grundlage aufgebaut sei und zu einer bisher nicht in Betracht gezogenen Formel geführt habe. (Chem.-Ztg. 30. 1208–9. 5/12. [22/11.] 1906. Berlin.) POSNER.

James Moir, *Neue Derivate des Diphenols (4,4'-Dihydroxydiphenyls)*. Vf. erhielt durch Sulfonierung des Diphenols die 3,3'-Disulfosäure, 3,5,3'-Trisulfosäure und 3,5,3',5'-Tetrasulfosäure. Diphenetol lieferte mit Chlorsulfosäure 4,4'-Diphenetol-3-sulfosäure, 4,4'-Diphenetol-3,3'-disulfosäure u. eine indifferente Substanz, welche Chlor und Schwefel enthält. Außerdem wurde noch ein *Dibromdinitrodiphenol*, 5,5'-Dibromdikresol und daraus mit überschüssigem Brom ein Bromid von nebenstehender Konstitution dargestellt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 259. 26/10. 1906. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

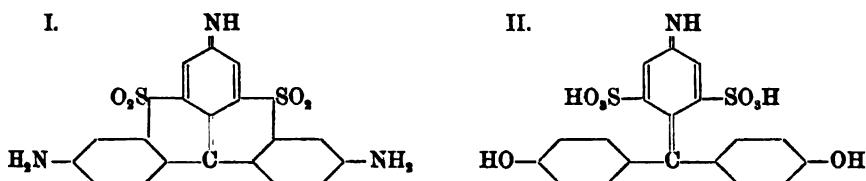


James Moir, *Das sogenannte Benzidinchromat und verwandte Substanzen*. Die genannte Substanz, die dem Cörlignon sehr ähnlich ist, entsteht beim Mischen der Lsgg. von Benzidin und Chromtrioxyd. Vf. findet, daß die Verb. nicht das Chromat des Benzidins, sondern eines komplexen *Oxydationsprod.* des letzteren ist, das anscheinend die Formel $C_{60}H_{46}N_{10}$ hat. Die Verb. verhält sich wie Cörlignon, indem sie mit H_2SO_4 eine Rosafärbung und mit Sulfiten *Benzidin-2-monosulfosäure* liefert. Die Farbbase $C_{60}H_{46}N_{10}$ scheint durch Kondensation von 3 Mol. Diphenochinondiimin mit 2 Mol. Benzidin entstanden zu sein, etwa in der Art, wie Dianilinochinondianil aus Chinon und Anilin entsteht. Beim Behandeln mit Ammoniak wird aus dem C_{60} -Komplex nur ein Mol. Benzidin abgespalten, und bei der Einw. von Kaliumsulfid entstehen 3 Mol. Benzidinsulfosäure. Das „Benzidinchromat“ enthält 4 Mol. Chromsäure, aber der Vf. erhielt auch eine Verb., die etwa die doppelte Menge Chrom enthält und entweder $C_{60}H_{46}N_{10} \cdot 2 H_2CrO_4$ oder Diphenochinondiiminsesquichromat, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot 1\frac{1}{2} CrO_3$, ist.

Durch Erhitzen von 3,3'-Dibrom-5,5'-tolidin mit Chromsäure wurde ein grünes *Homologes des „Benzidinchromats“* erhalten. Die Analyse ergibt die Formel $C_{60}H_{26}(CH_3)_6N_{10}Br_2 + 9 H_2CrO_4$, die mit der vom Vf. für das „Benzidinchromat“ angenommenen Formel übereinstimmt. Auch das Benzidinferriocyanid wurde untersucht. Es ähnelt dem „Chromat“ und enthält dieselbe Farbbase. Es hat die Zus.

$C_{60}H_{46}N_{10} + 2 H_2Fe(CN)_6$, scheidet mit NH_3 nur sehr wenig Bensedin ab u. liefert hauptsächlich eine andere dunkle Farbbase neben Ammoniumferriicyanid. (Proceedings Chem. Soc. 22. 258—59. 26/10. 1906. Ausführl. Referat nach J. Chem. Soc. London später.)
POSNER.

Julius Schmidlin, Schwefelhaltige basische Triphenylmethanfarbstoffe. Im Gegensatz zu dem DRP. 100556 der Höchster Farbwerke, wonach nur die Homologen des Paraleukanilins mit k. rauchender H_2SO_4 blaue Farbstoffe geben, stellt Vf. fest, daß auch Paraleukanilin selbst bei längerem Stehen mit rauchender H_2SO_4 und darauffolgender Oxydation einen derartigen Farbstoff, allerdings in geringer Ausbeute, liefert. Man erhält die Farbstoffe (*Rosanilinsulfone*) nur bei niedrigerer Temperatur; in der Wärme entstehen Sulfosäuren. Die Rosanilinsulfone (vgl. I.) sind einsäurige Basen, die mit sd. verd. HCl 2 Aminogruppen abspalten unter Umwandlung der Sulfogruppen in SO_3H -Gruppen und B. von Verbb. vom Typus II.; HNO_3 bewirkt, wahrscheinlich unter intermediärer B. von sehr zersetzlichen Diazoverbb., dasselbe.

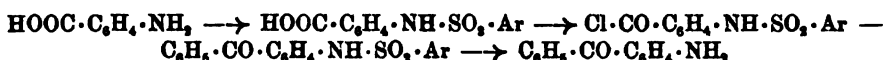


Die Leukokörper aus *Parafuchsin* u. *Fuchsin* wurden durch wiederholtes Lösen in wenig W. und Fällen mit konz. HCl gereinigt. Die Reinigung der Leukobase des *Neufuchsins* erfolgt am besten durch Umlösen mit Bzl. — Durch einmonatliches Stehen von 26 g salzsaurem *Paraleukanilin* mit 250 g 60%ig. rauchender H_2SO_4 bei Zimmertemperatur, Eingießen in Eiswasser und anodische Oxydation der Lsg. erhält man schwefelsaures *Pararosanilindisulfon*, $C_{26}H_{20}N_6O_{18}S_8 = [C_{10}H_{14}N_2(SO_3)_2]_3 \cdot SO_4 + H_2O$; violettrote, kupferglänzende Kryställchen (aus verd. H_2SO_4), swl. in W., bisher in verd. Säuren, all. in konz. HCl mit brauner Farbe; mit Alkalien entsteht die freie Base als tiefbrauner Nd. — Durch 2 $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von salzsaurem Paraleukanilin mit 60%ig. rauchender H_2SO_4 entsteht *Pararosanilindisulfontrisulfosäure*, $C_{10}H_{11}N_2S_8O_{17} = C_{10}H_{11}N_2(SO_3)_2 \cdot (SO_3H)_3$; weiße Nadelchen (aus W.- H_2SO_4) mit 4 H_2O , all. in W.; verliert bei längerem Erhitzen auf 130—140° das W. unter Übergang in ein tiefbraunes, in W. blau l. Pulver, dessen Lsgg. durch Alkalien oder Natriumacetat unter Salzbildung entfärbt werden. Die wasserhaltige, farblose Säure ist wahrscheinlich ein durch Anlagerung der 4 Mol. H_2O an die 4 Doppelbindungen des chinoiden Komplexes entstandenes Tetrahydrocyclohexanderivat. Beim Erhitzen an der Luft auf 170—180° entsteht unter O-Aufnahme eine in W. wl. Substanz.

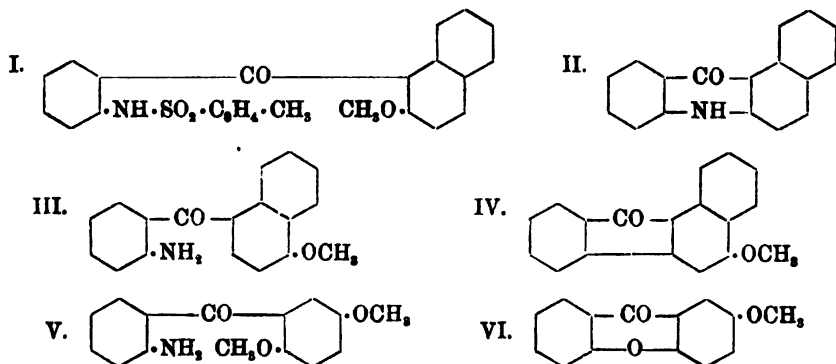
Wie die homologe Verb. erhält man auch das schwefelsaure *Rosanilindisulfon*, $C_{40}H_{34}N_6O_{18}S_8 = [C_{20}H_{18}N_2(SO_3)_2]_2 \cdot SO_4 + H_2O$; bräunlich dunkelblaue Kryställchen mit rötlichem Reflex (aus 10%ig. H_2SO_4), swl. in W., l. in verd., ll. in konz. HCl. — Das Sulfat des *Neufuchsindisulfons* (*Diaminotrimethylfuchsonindisulfons*), $[C_{11}H_{20}N_2(SO_3)_2]_2 \cdot SO_4 + H_2O$, entsteht durch 8-tägiges Stehen von salzsaurem Triaminotriethylmethan mit 80%ig. rauch. H_2SO_4 und elektrolyt. Oxydation der verd. Lsg.; dunkelblaue Krystalle mit rötlichem Reflex (aus 10%ig. H_2SO_4), swl. in W.; in konz. HCl ll. mit brauner Farbe u. aus dieser Lsg. durch W. wieder abscheidbar. Mit Alkalien entsteht das freie Neufuchsindisulfon, $C_{20}H_{18}N_2(SO_3)_2 + H_2O$; schwarze, mikrokrySTALLIN. Flocken (aus Chlf.), l. in A., wl. in Bzl., unl. in Ä., l. in Essigester,

wl. in Chlf.; vermag nur 1 Äquivalent Säure zu binden. — Chlorid, $C_{11}H_{10}N_2(SO_3)_2Cl$, bräunliche Kryställchen, swl. in W., leichter l. in verd. SS., l. in A. — Durch zweitägiges Erhitzen des Sulfats mit verd. HCl entsteht unter Abspaltung von 2 Aminogruppen eine *Säure* $C_{11}H_{11}NS_2O_6$ (vgl. II.); braunes Pulver (aus A.-Ä.), wl. in W. und verd. SS., ll. in A., wl. in Ä., unl. in PAe.; ll. in Alkalien mit brauner Farbe. Mit k. HNO_3 gibt in verd. H_2SO_4 aufgeschlämmtes Sulfat eine violette, wahrscheinlich eine Diazoverb. enthaltende Lsg., die sich im Licht rasch unter N-Entw. und Abscheidung der Verb. $C_{11}H_{11}NS_2O_6$ zersetzt. — Beim Erwärmen von salzsaurem Triaminotritolylmethan mit 60–80%ig. rauch. H_2SO_4 entstehen direkt blaue Sulfosäuren, die keiner weiteren Oxydation bedürfen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4204–16. 8/12. [22/11.] 1906. Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Fritz Ullmann und Walter Denzler, *Über o-Aminobenzophenonderivate*. Wie ULLMANN und BLEIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4273; C. 1903. I. 332) nachgewiesen haben, kann man *Anthranilsäure* im Sinne des Schemas:



leicht in *o-Aminobenzophenon* überführen; Vf. haben dieses Verf. nunmehr zur Darst. von *hydroxylierten o-Aminobenzophenonen* benutzt, indem sie Arylsulfonyl-anthranilsäurechloride mit den Methyläthern der 3 Dioxybenzole, des Pyrogallols u. der beiden Naphthole kondensierten. Beim Verseifen der so gewonnenen Prodd. entstanden dann die entsprechenden freien Aminoderivate, nur das mittels des β -Naphtholmethyläthers erhaltene *p-Toluolsulfonyl-2-aminophenyl-2'-methoxy-1'-naphthylketon* (I.) lieferte hierbei 1,2-Naphthacridon (II.). — Alle auf diesem Wege bereiteten *o-Aminoketone* ließen sich diazotieren; beim Erwärmen der wss. Lsgg. gaben diejenigen Diazoniumsalze, welche aus den Methyläthern des Brenzcatechins und α -Naphthols dargestellt waren, die entsprechenden Fluorenone [so bildete sich z. B. aus dem 2-Aminophenyl-4'-methoxy-1'-naphthylketon (III.) das 6-Methoxynaphthofluoren (IV.)], während die aus den Hydrochinon-, Resorcin- u. Pyrogallolmethyläthern erhältlichen Aminoverbb. in Xanthonderivate übergingen [z. B. das 2-Amino-2',5'-dimethoxybenzophenon (V.) in 2-Methoxyxanthon (VI.)].



Zur Darst. des *p-Toluolsulfonyl-2-amino-2',5'-dimethoxybenzophenons*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, wurde *p-Toluolsulfonylanthranilsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, mit PCl_5 in CS_2 bis zum Aufhören der HCl-Entw. gekocht und dann mit *Hydrochinondimethyläther*, $C_6H_4(OCH_3)_2$,¹⁴ und $AlCl_3$ kondensiert. Blättchen aus A.; F. 156°; ll. in Chlf., Bzl.; wl. in A., Ä., Lg. — Ließ sich durch

Erwärmen mit Eg. + konz. H_2SO_4 zum 2-Amino-2',5'-dimethoxybensophenon (V.) verseifen; bernsteingelbe Krystalle aus Ä.-Lg.; F. 98°; gut l. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg. Ausbeute 85% der Theorie. — Als diese Verb. in schwefelsaurer Lsg. diazotiert u. dann bis zu beendigter N-Entw. auf 100° erwärmt wurde, entstanden 78% der theoretischen Menge 2-Methoxyxanthon (VI.); Nadeln aus A.; F. 131° (vergl. DREHER, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 77; ULLMANN, ZLOKASOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2119; C. 1905. II. 245); durch Erwärmen mit AlCl_3 konnte dieser Äther zu dem ebenfalls schon bekannten, bei 237° (korr.) schm. 2-Oxyxanthon, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$, verseift werden. — *p*-Toluolsulfonyl-2-amino-2',4'-dimethoxybensophenon, $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$, wurde aus Resorcindimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ ^{1,2}, nach Reinigung über das wl. Blättchen bildende Na-Salz zu 60% der Theorie erhalten; gelbliche Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 139°; zll. in A., Bzl., Chlf. — Gab bei der Verseifung das 2-Amino-2',4'-dimethoxybensophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln; F. 128°; mit gelber Farbe ll. in Ä., A., Bzl., Chlf.; swl. in Lg. — Durch Diazotieren und Verkochen wurden hieraus 75% 3-Methoxyxanthon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$, das von DREHER u. v. KOSTANECKI bereits auf anderem Wege erhalten worden ist, gewonnen; Krystalle aus verd. A.; F. 128°; ll. in Bzl., A., Eg.; swl. in Lg. — Behufs Verseifung zu dem 3-Oxyxanthon, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$, mußte der Methyläther mit der doppelten Menge AlCl_3 auf 180° erhitzt werden; Ausbeute 90% der theoretischen Masse; Nadeln aus Xylol; F. 242°; ll. in A.; zll. in Eg.; wl. in Ä.; swl. in sd. Bzl.; die gelbliche Lsg. in verd. NaOH fluoresciert, wie auch die Lsg. in konz. H_2SO_4 , schwach blaugrün. — Die Ausbeute an *p*-Toluolsulfonyl-2-amino-3',4'-dimethoxybensophenon, $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$, aus Veratrol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ ^{1,2}, erreichte 70% der Theorie; die bei 125° schm. Verb. zeigte ähnliche Eigenschaften wie die beiden Isomeren und gab durch Verseifen mit konz. H_2SO_4 88% des berechneten Betrages an 2-Amino-3',4'-dimethoxybensophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; gelbe Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 74°; ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. mit gelber Farbe; wl. in Lg. — Durch Verkochen der entsprechenden Diazoverb. entstanden ca. 62% der Theorie an 2,3- (oder 3,4-) Dimethoxyfluorenol, neben 25% 2-Oxy-3',4'-dimethoxybensophenon. — Das Fluorenonderivat scheidet sich aus Bzl. + Lg. in gelben Blättchen ab; F. 164°; ll. in Bzl., Eg., Chlf. mit orangegelber Farbe; swl. in Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün. — Der Pyrogallotrimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ ^{1,2,3}, lieferte mit *p*-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid das *p*-Toluolsulfonyl-2-amino-2',3',4'-trimethoxybensophenon, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$; Krystallschuppen aus A.; F. 190°; zll. in Bzl., A., Chlf.; wl. in Ä., Lg. — Beim Verseifen mit konz. H_2SO_4 bildete sich eine braunrote Lsg., aus der durch Diazotieren und Verkochen das 3,4-Dimethoxyxanthon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$, gewonnen wurde; gelbliche Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 155°; wl. in Lg., sonst zll.

Das *p*-Toluolsulfonyl-2-aminophenyl- α -methoxynaphthyl-4-keton (III.) entstand mit guter Ausbeute durch Kondensieren des *p*-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorids mit 2 Mol. α -Naphtholmethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OCH}_3)$; Blättchen aus A.; F. 192°; zll. in sd. A., Chlf., Eg.; wl. in Ä., Lg. — Die Verseifung bot zunächst Schwierigkeiten, da beim Behandeln mit Eg. + konz. H_2SO_4 das Prod. sulfiert wurde; durch kurzes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf nur 60°, Zutropfen von W., bis sich der entstehende Nd. wieder gel. hatte, neues Erwärmen und Verdünnen mit W. konnte jedoch schließlich das Sulfat des 2-Aminophenyl- α -methoxynaphthyl-4-ketons, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, erhalten werden, aus dessen alkoh. Lsg. Na-Acetat dann die freie Base fällte. Gelbe Krystalle aus verd. A. oder Bzl. + Lg.; F. 135°; zll., außer in Lg. — Behufs Umwandlung in 6-Methoxynaphthofluorenol (IV.) wurde die Base in Eg. + etwas HCl bei 0° diazotiert, dann mit W. verd. und aufgekocht; die sich hierbei ausscheidende gelbe Substanz erwies sich als ein Gemisch des Fluorenons mit 2-Oxyphenyl- α -methoxynaphthyl-4-keton, aus welchem letzteres mittels A. und verd.

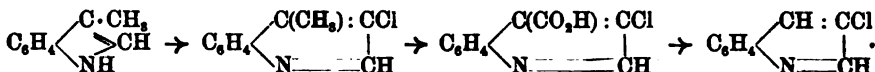
NaOH extrahiert werden konnte. Die Verb. IV. krystallisiert aus viel A. in orangefarbenen Nadeln; F. 183°; sl. in h. Bzl., Eg.; wl. in Lg.; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelbstichig grün. — Das Keton C₁₈H₁₄O₃ scheidet sich aus A. in Blättchen ab; F. 124°; zll. in den meisten Solvenzien. — Das *p*-Toluolsulfonyl-2-aminophenyl-β-methoxynaphthyl-1-eton (I.) wurde aus β-Naphtholmethylläther auf die gleiche Weise wie die α-Verb. dargestellt; Krystalle aus A.; F. 181°; zll. in Eg., Bzl., Chlf., fast unl. in Ä., Lg. — Beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄ tritt Verseifung, gleichzeitig aber auch Sulfurierung ein, so daß man eine 2-Aminophenyl-β-methoxynaphthyl-1-eton-sulfosäure erhält; diese ist in A. wl., in h. W. ll., in Ä. und Bzl. unl.; diasotiert man sie u. erhitzt zum Sieden, so bildet sich ein in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz l. Derivat, das ein Xanthonabkömmling sein dürfte. — Beim Erhitzen des *p*-Toluolsulfonyl-2-aminophenyl-β-methoxy-1-naphthylketons mit HCl auf 150—180° erhält man zu 90% der Theorie das 1,2-Naphthacridon (II.); braungelbe Nadeln aus Anilin oder besser Pyridin; F. 383°; swl. in Bzl., Chlf., Ä.; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb mit blaugrüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4332—39. 29/12. [1/12.] 1906. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

O. Carrasco u. M. Padoa, *Über die Bildung und Zersetzung des Indolkerns durch die katalytische Einwirkung von Nickel.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 512—16. — C. 1906. II. 683.)

ROTH-Cöthen.

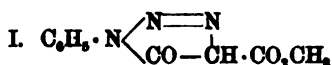
Alexander Ellinger u. Claude Flamand, *Über die Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Skatol.* Für den biochemisch wichtigen Übergang (ELLINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2517; C. 1906. II. 683) von Indolderivaten in Chinolinverb. war es erwünscht, festzustellen, wie diese Ringerweiterung bei einem nur in der β-Stellung des Pyrrolringes substituierten Indolderivats, dem Skatol, erfolgt. — Bereits MAGNANINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 246; 20. 2608) hatte aus dem Skatol durch Chlf. und Na-Äthylat ein Chlormethylchinolin erhalten, das er als β-Chlorlepidin ansprach. Zu derselben Base kamen die Vff. bei der Verwendung von alkoh. KOH an Stelle von Äthylat unter Benutzung des vor kurzem von ELLINGER für das Indol angegebene Verf. — Der Konstitutionsnachweis für das erhaltene Chlormethylchinolin wurde durch Oxydation zu Chlorchinolincarbonsäure erbracht:



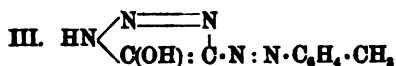
Die Base wurde mit 40%ig. Formaldehydlsg. im Rohr auf 100° erhitzt, u. die Methylolverb., ohne sie zu isolieren, mit HNO₃ (D. 1,4) oxydiert. — Die Chlorchinolincarbonsäure, C₁₀H₈O₂NCl, schied sich beim Einengen der HNO₃-Lsg. krystallinisch ab; F. 262—263°. — Nach demselben Verf. wird die Cinchoninsäure aus Lepidin erhalten. — Beim Erhitzen der Chlorchinolincarbonsäure auf 2—5° über ihren Zersetzungspunkt geht das β-Chlorchinolin über, das sich im Kühler in weißen, bei Körpertemperatur schm. Krystallen absetzt und durch sein Au-Salz u. Jodmethylat identifiziert wurde. — Bei der Einw. von Chlf. und KOH auf Skatol geht also die Ringerweiterung in der Weise vor sich, daß das β-C-Atom des Pyrrolringes die γ-Stellung des Chinolinringes einnimmt u. das aus dem Chlf. stammende C- und Cl-Atom in die β-Stellung tritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4388—90. 29/12. [13/12.] 1906. Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chemie und experiment. Pathologie.)

SCHMIDT.

Otto Dimroth u. Hans Aickelin, Über 5-Oxy-1,2,3-triasole. Die S. 278 referierte Arbeit von CURTIUS und THOMPSON veranlaßt Vf. zur Mitteilung der folgenden Resultate, die bei ihren Studien über die *Desmotropiefrage bei den Oxytriasolen und Triasolen* bisher erhalten worden sind. — Trägt man 1-Phenyl-5-triasolon-4-carbonsäuremethylester (I.) sehr langsam in auf -5° abgekühlte rauchende HNO_3 ein, gießt die Lsg. in Eiswasser u. krystallisiert den Nd. aus Eg. oder Aceton um, so gewinnt man den 1-o, p-Dinitrophenyl-5-triasolon-4-carbonsäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$, in Nadeln vom F. 195° ; wl. in A., ll. in Chlf., h. Eg.; verpufft in der Flamme. — Spaltet sich bei 10-stdg. Erhitzen mit methylalkoh. NH_3 in 2,4-Dinitroanilin u. das Ammoniumsalz des 5-Oxytriasol-4-carbonsäuremethylesters (II.). — Aus der wss. Lsg. des letzteren fällt auf Zusatz von Ba-Acetat das Ba-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, in Nadeln aus. — Durch Zerlegen dieser Verb. mit der berechneten Menge H_2SO_4



und Eindampfen bildet sich dann der freie Ester in warzigen Krystallaggregaten; ll. in W., A., Aceton; swl. in Ä., Bal., Chlf.; wird in wss. oder alkoh. Lsg. durch FeCl_3 intensiv braunrot gefärbt. — Kocht man das Ba-Salz des Esters 1 Stde. mit

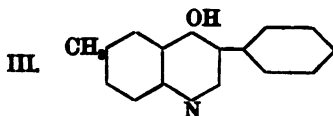
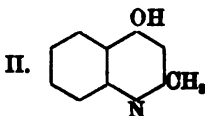
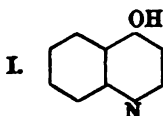


Barytwasser, so scheidet sich das wl. Ba-Salz der 5-Oxy-1,2,3-triasol-4-carbonsäure aus; die freie S. färbt sich in alkal. Fl. mit Diazotoluol gelb und setzt dann

auf Zufügen von Essigsäure das bereits von CURTIUS und THOMPSON beschriebene 4-Toluolazo-5-oxytriasol (III.) ab; gelbe Nadelchen aus A.; F. 163° unter Zers. — In der Lsg. war mithin das gesuchte 5-Oxy-1,2,3-triasol selbst vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4390—92. 29/12. [13/12.] 1906. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

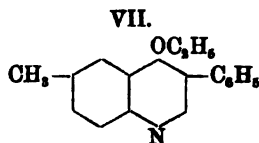
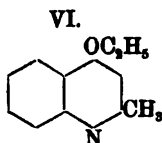
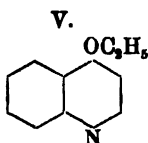
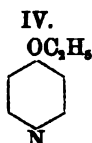
STELZNER.

Hans Meyer, Über die Alkylierung der Pyridone. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 26. 1311; 27. 255; C. 1906. I. 557; II. 528.) Vf. ergänzt die Studien über den Einfluß der Substituenten auf den Reaktionsverlauf durch Verss. mit einer Anzahl γ -Pyridone. — Aus Kynurin (I.) (Aurat; feine citronengelbe Nadelchen, F. 217° unter Dunkelfärbung und Zers.) und äth. Diazomethan entsteht mit etwas Methylalkohol der O-Methyläther (und etwas N-Methyläther?). — Methoxykynurin; HCl-Salz; farblose Nadeln, ll. in W.; F. $164-166^{\circ}$ unter Zers. — Auch α -Methylkynurin (II.) gibt mit äth. Diazomethan und Methylalkohol das γ -Methoxychinaldin, weiße, geruchlose Nadeln (aus W.), F. 62° , swl. in W. — β -Phenyl-6-methylkynurin (III.); man stellt



aus 70 g Phenylessigester, 40 g Ameisensäureester, 400 ccm trockenem Ä. u. 10 g Na-Draht Formylphenylessigester dar, versetzt ihn mit 20 g p-Toluidin u. etwas Ä., läßt 24 Stunden stehen u. erhitzt langsam bis zur Alkoholabspeilung (300°). Weiße, glänzende Nadeln (aus sd. Ä.), F. 315° , wl. in Ä., gibt mit Diazomethan den O-Methyläther; Nadeln (aus Methylalkohol), F. 117° , all. in Ä. — Äthoxychinaldin (VI.); aus γ -Chlorchinaldin, Natriumäthylat etc., absol. A. bei 130° ; nicht unangenehm riechende Krystalle, F. 41° , Kp. 290° , swl. in W., riecht in wss. Lsg. oder in der Wärme faulig, tranig; l. in Ä.; verhält sich bei der Methoxybest. wie N-alkylierte Substanzen. — γ -Chlor- β -phenyl-6-methylchinaldin; aus der betreffenden Oxyverb.,

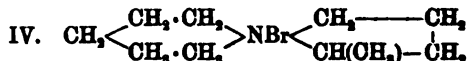
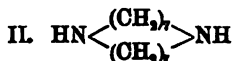
PCl_5 u. etwas PCl_3 beim Erhitzen bis zum Aufhören der HCl -Entw.; weiße Nadeln (aus A. + W.), F. 94° ; gibt in absol. A. mit Natriumäthylat bei 100° γ -Äthoxy- β -phenyl-6-methylchinolin (VII.); gelbliches Öl.



Von den analog gebauten Substanzen werden V. u. VI. von HJ (D. 1,7) nur schwer, IV. u. VII. anstandslos entalkyliert. Die Fälle des Äthylkynurins weisen aber schon daraufhin, daß bei gewissen Substanzen die Entscheidung darüber, ob man O- oder N-Äther vor sich habe, auf Grund der Äthoxybest. nicht mit Sicherheit zu erbringen ist (vgl. auch GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, Monatshefte f. Chemie 24. 707; C. 1903. II. 219 und GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 27. 849; C. 1906. II. 1832); bei den Methylverbb. spalten bisweilen auch die N-Äther Alkyl ab, und bei den O-Äthyläthern kann die Abspaltung des Äthyls verzögert sein. (Monatshefte f. Chemie 27. 987–96. 30/11. [12/7.*] 1906. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der cyclischen Imine. III.* (Mit O. Müller und E. Beschke.) Nach Verss. des Vfs. (S. 277) gehen das 6-Bromhexylamin und das 7-Bromheptylamin unter extramolekularer HBr -Abspaltung in sekundäre Imine $[(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_x$ und $[(\text{CH}_2)_7\text{NH}]_x$ über, die vermutlich als Piperasinverb. (I. u. II.) aufzufassen sind. Um seine Annahme zu stützen, versuchte der Vf., Verb. von diesem Typus darzustellen. — Nach SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1700; C. 98. II. 336) geben Ammoniumbromide $\text{R}:\text{NBr}:\text{R}$, die einen aromatischen Kern enthalten, (Xylylenpiperidoniumbromid) mit NH_3 cyclische Bisimine $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{R}$ (Xylylenpentamethylendiimin). Diese Umsetzung hat der Vf. auf Verb. mit nur aliphatischen Resten R zu übertragen versucht. — Während das 1,5-Dibrompentan mit primären Basen tertiäre Piperidine $(\text{CH}_2)_5\text{NR}$ gibt, bilden sekundäre Basen quaternäre Ammoniumbromide $(\text{CH}_2)_5\text{NR}_2\cdot\text{Br}$. Mit Piperidin entsteht das *Bis-piperidiniumbromid* (III.), das sich über das Amylenpiperidin und das δ -Bromamylpiperidin in das *Piperidinmethylpyrroliumbromid* (IV.) überführen läßt. Im Gegensatz zu den von SCHOLTZ untersuchten Verb. wird das letztere Ammoniumbromid beim Erhitzen mit NH_3 fast gar nicht verändert, und liefert das erstere in geringer Menge eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$, der die Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{NC}_5\text{H}_9$ zukommen dürfte. — Demnach haben die beiden Ammoniumbromide monomolekulare Zus.; auch können nach dem Verf. von SCHOLTZ bei Abwesenheit von aromatischen Resten 11- oder 12-gliedrige Bisimine nicht dargestellt werden.



Bei der Darst. des *Phenylpiperidins* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3210; C. 1904. II. 1238) aus Anilin und Piperidin wird das Reaktionsgemisch zweckmäßig nur bis zum Beginn der Rk. auf ca. 50° erwärmt und dann sich selbst überlassen, event. gekühlt. — Aus Dibrompentan und 33%ig. wss. Methylaminlag. wird in Ggw. von etwas A. das *N-Methylpiperidin* in einer Ausbeute von über 90% erhalten. Ähnlich

lassen sich Äthyl-, Propylpiperidin etc. gewinnen. — Piperidin und Dibrompentan geben in Chlf.-Lsg. das *Bispiperidiniumbromid* (III.); Krystalle aus A. durch Ä. gefällt, schmilzt nicht bis 250°, ll. in W., A. und Chlf.; ist wenig hygroskopisch. — $[C_6H_{10}>N(Cl)<C_6H_{10}]_2PtCl_4$. Schwärzt sich bei 225°, schm. bei 245° unter Aufschäumen; zll. in W. — Bei der Dest. des öligen Ammoniumhydroxyds $C_{10}H_{20}N \cdot OH$, das auf dem obigen Bromid durch Ag_2O in wss. Lsg. erhalten wird, geht das *Amylenpiperidin*, $C_6H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH:CH_2$, als farblose Fl. über; Kp. 201–202°; unl. in W., riecht basisch, ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; ist gegen $KMnO_4$ in H_2SO_4 -Lsg. unbeständig. — $(C_{10}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle; F. 99–101°; zll. in W. — $C_{10}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln, F. 93–94°; wl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{19}N \cdot CH_3J$. Krystallpulver aus Ä. F. 159°; zll. in A. — Aus dem Amylenpiperidin entsteht durch bei 0° gesättigter HBr in wss. Lsg. das *δ-Bromamylpiperidin*, $C_6H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot CH_2$ (hellbraunes, sehr unbeständiges Öl), in Form des hygroskopischen Hydrobromids; die Base wird als Pikrat isoliert. — $C_{10}H_{20}NBr \cdot C_6H_5O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 122°. — Nimmt man die aus dem Hydrobromid in wss. Lsg. durch KOH abgeschiedene Base mit Ä. auf und erwärmt nach dem Abdest. des Ä. der Rückstand auf dem Wasserbade, so erhält man das *Piperidinmethylypyrrolidiniumbromid* (IV.). Krystallpulver aus wenig absol. A. durch Ä.; ll. in A.; sehr hygroskopisch. — Beim Erhitzen des Bispiperidiniumbromids mit konz. wss. NH_3 auf ca. 225° wird die bereits oben erwähnte Verb. $C_{20}H_{41}N_2$ in geringer Menge erhalten; schwach basische Fl.; Kp.₁₁. 185–187°; unl. in W., nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{20}H_{41}N_2 \cdot 3HCl$. Krystalle aus A. durch Ä.; zers. sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schm. — $(C_{20}H_{41}N_2 \cdot 3HCl)_2(PtCl_4)_2$. Krystallinischer Nd., schwärzt sich bei 215°, schm. bei 229° unter Aufschäumen. — $C_{20}H_{41}N_2 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$. Gelbe Krystalle aus h. W., F. 170–171°; zll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4347–57. 29/12. [8/12.] 1906. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

J. v. Braun und E. Schmitz, *Umwandlung des Coniins in Dichloroctan und Dibromoctan*. (Vorläufige Mitteilung.) In Fortführung der Unterss. über die Aufspaltung cyclischer Basen durch PCl_5 , bzw. PBr_5 , haben die Vf. die des Coniins, bzw. seiner Benzoylverb. zum 1,5-Dichlor-, bzw. 1,5-Dibromoctan durchgeführt. — Beim Erwärmen von Benzoylconiin mit PCl_5 auf dem Wasserbade entsteht ein Gemenge von $POCl_3$ und dem Amidchlorid, $C_8H_9N \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$, das sich nicht zu $C_6H_5 \cdot CCl_2 : N(CH_2)_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CCl_2 : N \cdot CH(C_6H_5)(CH_2)_3$ aufspalten läßt und mit W. das Benzoylconiin regeneriert. — Unterwirft man das Gemenge der Reaktionsprodd. einer sehr schnellen Dest., so erhält man ein Gemisch von Benzonitril und 1,5-Dichloroctan, $C_8H_7 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$. Dieses Gemenge wird mit HCl auf 105° erhitzt und nach Entfernung der aus dem Nitril gebildeten Benzoesäure der gechlorte KW-stoff als schwach gefärbtes, angenehm riechendes Öl vom Kp.₁₆. 105–107° isoliert. — Das aus Benzoylconiin und PBr_5 gewonnene Reaktionsgemisch von $POBr_3$ und dem Amidbromid, $C_8H_9N \cdot CBr_2 \cdot C_6H_5$, gibt bei der Dest. unter möglichst niedrigem Druck nach der Verflüchtigung der $POBr_3$ neben vielen Harzen ein Gemisch von Benzonitril und 1,5-Dibromoctan, $C_8H_9Br_2$. Aus dem Gemenge wird das Nitril durch Erhitzen mit 48%ig. HBr auf 100° als Benzoesäure entfernt und der gebromte KW-stoff dann durch Dest. als fast farblose, angenehm riechende Fl. vom Kp.₁₁. 123–129° gewonnen. — Beim Erwärmen des Dichloroctans mit Benzylamin auf dem Wasserbade wird neben einer nicht destillierbaren, Cl-haltigen Base nur in geringer Menge das Benzylconiin, $C_8H_7 \cdot C_6H_5N \cdot C_6H_5$, erhalten. Die Umsetzung bleibt also im wesentlichen auf das eine der Cl-Atome beschränkt. — In ähnlicher Weise gibt das Dibromoctan mit

KCN ein Br- und N-haltiges, mit Wasserdampf wenig flüchtiges Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4365—69. 29/12. [8/12.] 1906. Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

H. Lacroix, *Bemerkungen über die Chininformiate*. (Forts. von J. Pharm. Chim. [6] 22. 99; C. 1905. II. 831). Das *neutrale Chininformiat* verliert bereits bei 50° Ameisensäure und zers. sich bei 95° völlig unter Zurücklassung von reinem Chinin u. nicht, wie GUIGUES (J. Pharm. Chim. [6] 24. 301; C. 1906. II. 1620) annimmt, von basischem Formiat. In k. W. zerfällt das neutrale Formiat in Ameisensäure und basisches Formiat. Das *basische Formiat* ist gegen k. und sd. W. beständig und verliert beim Erhitzen auf seinen F. — 109° anstatt der früheren Angabe von 132° — den größten Teil seiner Säure. Das $[\alpha]_D^{20}$ des basischen Formiats beträgt in 1%ig. Lsg. —144,2° und nicht —141,1°, wie l. c. angegeben wurde. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 493—94. 1/12. 1906.)

DÜSTERBEHN.

Frederic Herbert Lees und Frank Tutin, *Die Verwandlung von Morphin u. Kodein in optische Isomere*. (Vorläufige Mitteilung.) SCHRYVER u. LEES (J. Chem. Soc. London 77. 1024; 79. 563; C. 1900. II. 340. 635; 1901. I. 1057. 1230) haben gezeigt, daß die Chlor- und Bromderivate des Morphins und Kodeins von den Typen $C_{17}H_{18}O_2N \cdot X$, bzw. $C_{18}H_{20}N \cdot X$ bei der Hydrolyse mit W. nicht nur die ursprünglichen Basen regenerieren, sondern stets Gemische mit isomeren Basen, von denen *Isomorphin*, β -*Isomorphin* und *Isokodein* beschrieben wurden. Die Vff. finden jetzt, daß die Isomerie dieser Basen optischer Natur sein muß. Die Vff. veröffentlichen ihre bisherigen Resultate infolge einer kürzlich erschienenen Arbeit von PSCHORE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3130; C. 1906. II. 1333) über den gleichen Gegenstand.

Wenn man *Bromkodein* (F. 162°) mit W. hydrolysiert, entsteht ein optisch-aktives Gemisch, welches zwei mit Kodein isomere Base in ungleichen Mengen enthält. Durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und A. wurden folgende Verbb. isoliert. *A-Base*. Prismatische Nadeln. F. 145—145,5°. $[\alpha]_D = -205^\circ$ in Chlf. *B-Base*. Farblose, prismatische Tafeln. F. 171—172°. $[\alpha]_D = -155^\circ$ in Chlf. Behandelt man Kodein mit einem Überschuß von PBr₃ in Chlf. und erhitzt diese Lsg. nur $\frac{1}{4}$ Stde. (anstatt 1 Stde.) auf dem Wasserbade, so enthält das resultierende Bromderivat anscheinend weniger krystallinisches Bromkodein (F. 162°) und ist ein Gemisch. Hydrolysiert man dies Prod., so erhält man neben den genannten A- u. B-Basen noch Kodein. Da die B-Base leicht aus Isomorphin durch Methylierung mit Natriumäthylat und Dimethylsulfat entsteht, muß sie *Isokodein*, das Kodein-Analogon des Isomorphins, sein. Das früher (l. c.) beschriebene Isokodein war anscheinend noch unrein. Obwohl die A-Base sich durch Krystallisation nicht weiter spalten läßt, ist sie ein molekulares Gemenge von Isokodein mit einem noch nicht rein erhaltenen, stärker links drehenden Isomeren. Für die Konstitution des *Morphins* ergaben sich folgende Schlüsse. Die beiden isomeren Kodeine entstehen durch Racemisierung zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem Molekül, das notwendigerweise noch ein drittes asymmetrisches System enthalten muß. Die Kohlenstoffatome, welche Racemisierung erleiden, sind wahrscheinlich diejenigen im reduzierten Phenanthrenkern, an welche die alkoh. OH-Gruppe, bzw. das Stickstoffatom gebunden sind. Daraus folgt, daß das letztere Kohlenstoffatom hydrogenisiert sein muß, da es sonst nicht asymmetrisch sein könnte. Die möglichen isomeren Kodeine, welche durch Racemisierung der beiden asymmetrischen Kohlenstoffe entstehen können, stellen sich durch die Konfigurationen: ++—; +—; —+—; ——— dar. Wenigstens drei von ihnen sind linksdrehend. (Proceedings Chem. Soc. 22. 253—55. 26/10. 1906. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein, *Über die Umwandlung des Chloro-*

kodids in Pseudokodein. Durch *Einwirkung von Wasser auf Chlorokodid* bei 140—150° bat GÖHLICH (Arch. der Pharm. 231. 262) *Kodein* erhalten; als Vff. jedoch 10 g der Chlorverb. mit 100 cem w. W. übergossen, dann so lange Eg. zutropften, bis eine klare Lag. entstanden war, 5 Stdn. kochten, eindampften u. den hinterbleibenden, braunroten Sirup in A. aufnahmen, krystallisierten langsam Nadelchen aus, deren 1%ig. Lag. mit NH_3 Nadelchen vom F. 180° lieferte. — Die Base erwies sich als identisch mit dem sogen. „*Pseudokodein*“ von MERCK (Arch. der Pharm. 229. 161), das als Nebenprod. bei der Darst. des Apokodeins auftritt und nach GÖHLICH seinerseits identisch ist mit dem „*amorphen Kodein*“, das ANDERSON u. ARMSTRONG beim Erwärmen von Kodein mit verd. H_2SO_4 beobachteten. — Der Name „*Pseudokodein*“ für dieses Isomere des Kodeins, sowie des Isokodeins von SCHRYVER und LEES ist insofern nicht gut gewählt, als die Base keineswegs den Methyläther des „*Pseudomorphins*“ darstellt, welches ein Oxydationsprod. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ des Morphins ist. — Das Pseudokodein aus Chlorokodid scheidet sich aus W. oder verd. A. in Nadeln ab, die langsam im Vakuum über H_2SO_4 , rasch bei 110° 1 Mol. Krystallwasser verlieren; die getrocknete Base ist hygroskopisch; $[\alpha]_D^{25}$ in alkoh. Lag. = -94°. — Hydrojodid, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen aus W.; F. 260—265°. — Das noch nicht beschriebene *Jodmethylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, stellten Vff. sowohl aus dem Pseudokodein von MERCK, wie auch aus der nach ihrem Verf. erhältlichen Base dar; Blättchen aus Methylalkohol oder W.; F. 270° unter Zers.; swl. in sd. A.; läßt sich durch h. NaOH ganz ähnlich wie die quartären Salze des Kodeins in eine „*Methinbase*“ verwandeln (vgl. das folgende Ref.). — GÖHLICH, dem die Acetylierung des Pseudokodeins nicht gelungen war, hatte aus diesem negativen Ergebnis den irrigen Schluß gezogen, das Pseudokodein besäße im Gegensatz zum Kodein keine Hydroxylgruppe; durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid kann man die Base jedoch in ein öliges *Acetylderivat* überführen, dessen Jodhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HJ}$, sich aus W. in kochsalsähnlichen Krystallen abscheidet, die sich nach voraufgehendem Sintern bei ca. 285° zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4409—11. 29/12. [11/12.] 1906. Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, *Über ein fünftes Methylmorphimethin.* Von den bisher bekannten 4 Methylmorphimethinen entsteht die α -Verb. aus dem Kodein- und die γ -Verb. aus dem Isokodeinjodmethylat durch Einw. von h. NaOH; mittels alkoh. KOH lassen sich diese Basen nach KNOBE in das β - und δ -Isomere umlagern. — Ein weiteres Isomeres, das *s-Methylmorphimethin*, haben Vff. nunmehr durch kurzes Kochen des im voranstehenden Ref. beschriebenen *Pseudokodeinjodmethylats* mit wss. NaOH gewonnen; das in quantitativer Menge entstehende Prod. schied sich aus Ä. als sähes Öl ab, das wohl zum Erstarren, nicht aber zum Krystallisieren gebracht werden konnte. — Das Chlorhydrat fällt aus A. + konz. HCl + Ä. in Krystallen aus, die nach voraufgehendem Sintern bei ca. 150° unter Aufschäumen schm.; aus viel Aceton erhält man es in Würfeln der Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ vom gleichen Zers.-Punkt. — Das *Jodmethylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{J}$, des *s-Methylmorphimethins* krystallisiert aus Aceton oder W. in Nadeln, die bei ca. 195—200°, also erheblich niedriger als die isomeren Verbb., schm. — Das durch Kochen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid darstellbare *Acetyl-s-methylmorphimethin* ist ein sähes Öl; sein *Jodmethylat* läßt sich aber aus 1%ig. wss. Lag. in Nadeln vom F. 205—210° gewinnen, die in Methylalkohol u. W. weit schwerer l. sind, als das Jodmethylat der nicht acetylierten Base. — Das *s-Methylmorphimethin* ist im Unterschied zur β -, γ - und δ -Verb. linksdrehend; für den differenzierenden Vergleich mit der α -Verb. eignen sich die Chlorhydrate u. Jodmethylate am besten, deren FF. in beiden Reihen weit auseinander liegen. — Vff. wollen versuchen, ob sich das neue *s*-Isomere durch Behandeln mit alkoh. Kali vielleicht in eine sechste

Methinbase umlagern läßt. Ferner soll durch Oxydation der 3 isomeren Kodeine zu Kodeinonen und durch Reduktion der zugehörigen Bromo- u. Chlorokodeide zu Desorykodeinen festgestellt werden, ob die 5 Methylmorphimethine lediglich stereoisomer oder aber zum Teil auch strukturalisomer sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4412—14. 29/12. [11/12.] 1906. Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. Scholtz, *Über die Alkaloide der Pareirawurzel.* (Vergl. Arch. der Pharm. 236. 530; 237. 199; C. 98. II. 983; 99. I. 1245.) Die durch Extraktion der gepulverten Pareirawurzel mit verd. H_2SO_4 und Versetzen des filtrierten Aussuges mit Sodalg. erhältliche Alkaloidmasse besteht, ebenso wie das käufliche Bebeerinum purum MERCK, nur zu etwa 10% aus Bebeerin. Man erhält letzteres durch Erschöpfen der Alkaloidmasse mit Ä. als amorphes, gelbes Pulver, während die Hauptmenge eine in Ä. völlig unl., vorläufig noch undefinierbare, harsige M. bildet. *Bebeerinjodbensylat*, $C_{18}H_{21}O_5 \cdot N \cdot C_6H_5J$, aus Bebeerin und Benzyljodid in Chlf.-Lsg., schwach gelbe Krystallmasse aus Holzgeist, F. 225°, unl. in Ä., swl. in W., ll. in A. und Holzgeist. Aus der bei der Ätherextraktion zurückbleibenden, harzigen Alkaloidmasse ließ sich durch Auskochen mit Pyridin und Fällen der Pyridinlsg. mit Holzgeist eine geringe Menge eines nahezu weißen, lockeren Pulvers, F. 300°, fast unl. in den üblichen Lösungsmitteln, ll. in Pyridin, gewinnen, in dem, wie die weitere Unters. ergab, *racem. Bebeerin* vorlag. In ihrer Zus. und ihren übrigen Eigenschaften gleicht die *racem.* Base völlig dem aktiven Bebeerin. Das oben erwähnte, aus Holzgeist krystallisierte Bebeerin vom F. 214°, welches bei der früheren Darst. (l. c.) das $[\alpha]_D^{25} = -298^\circ$ zeigte, erwies sich jetzt als rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{25} = +297^\circ$, ebenfalls in 1,6%ig., absol.-alkoh. Lsg. Die beiden optischen Antipoden besitzen die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Löst man gleiche Mengen rechts- u. linksdrehender Base in wenig Chlf. und gießt die beiden Lsgg. zusammen, so scheidet sich die oben erwähnte *racem.* Base vom F. 300° ab. Die Wurzel kann also neben der *racem.* Base, die in ihr präformiert ist, sowohl die rechts-, wie die linksdrehende Modifikation enthalten. — 100 ccm Methylalkohol lösen bei 20° 0,092 g aktives, 0,024 g *racem.*, 100 ccm A. 0,415 g aktives, 0,023 g *racem.*, 100 ccm Ä., 0,058 g aktives, 0,00 g *racem.* Bebeerin. In Chlf. und Aceton sind die aktiven Basen ll., die *racem.* ist dagegen in diesen Lösungsmitteln fast unl.

Die von Hildebrandt, Halle, ausgeführte *physiologische Unters.* ergab folgendes: Die Wrkg. auf das Herz verschwindet bei der Überführung der Base in eine quaternäre Ammoniumverb. Die rechtsdrehende Modifikation ist weit wirksamer, wie die linksdrehende. Während 0,45 g der krystallisierten Rechtsbase bei subcutaner Injektion bei einem Kaninchen noch wirkungslos blieben, rief die gleiche Menge der amorphen Base den Tod des Tieres hervor. (Arch. der Pharm. 244. 555—60. 15/11. 1906. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrasinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen.* XXI. Abhandlung. *Über Dihydrasidchloride substituierter Benzoesäuren und ihrer Umsetzungsprodukte.* Bearbeitet von Anton Weindel. Dem Ref. nach J. f. pr. Chem. [2] 74. 1; C. 1906. II. 789 ist hinzuzufügen: Beim 6-stünd. Kochen von *Phenyl-di-bromphenyl-o-dihydrotetrasin* mit alkoh. HCl am Rückflußkühler entstanden Krystalle, F. 265°, von den Eigenschaften des *Phenyl-di-bromphenyl-s-dihydrotetrasins*. Ihre konz. alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. einen weißen, in der Wärme oder auf Zusatz von A. l. Nd. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 550. 21/12. 1906.) ROTH-Cöthen.

P. A. Levene und J. A. Mandel, *Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren.* 12. Mitteilung. *Nucleinsäure der Spermatozoen des Maifisches (Aloa).* (Vgl.

Ztschr. f. physiol. Ch. 47: 151; 49: 262; C. 1906. I. 1363; II. 1769.) Vff. versuchten in der vorliegenden Arbeit die Spaltungsprodd. der Nucleinsäure der Maisfischtestikeln quantitativ zu bestimmen. Die Substanz wurde nach dem Verf. von LEVENE dargestellt und als Cu-Salz analysiert. Zus.: C 32,3%, H 4,46%, N 14,20%, P 7,22%. Asche (Kupfer und Phosphorsäure mitgerechnet) 27,53%. Auf kupferfreie Substanz berechnet: C 36,27%, H 5,0%, N 15,96%, P 8,11%, Basen 11,0%. Die Substanz war biuretfrei und besaß alle Eigenschaften der Nucleinsäuren. — Die Darst. der Purinbasen wurde an dem Kupfersalz und der freien S., in beiden Präparaten in ganz ähnlicher Weise, ausgeführt. 95 g des Kupfersalzes wurden mit 500 ccm 10% H_2SO_4 8 Std. erhitzt, dann von braunem Nd. abfiltriert, das Filtrat mit 10%iger Phosphorwolframsäure behandelt, der Nd. in üblicher Weise zersetzt, das Filtrat vom $BaSO_4$ bis zum ganz kleinen Volumen eingedampft. Der nach längerem Stehen bei ca. $+2^\circ$ sich bildende krystallinische Nd. wurde mit einem großen Überschuß von W. erhitzt. Nach Eindampfen der Lsg. scheidet sich das *Guanin* (0,95 g) aus; die Mutterlauge wurde mit NH_3 eingedampft und der entstandene Nd. in das *Sulfat* umgewandelt. Das umkrystallisierte Sulfat erwies sich als *Adeninsulfat*. Ausbeute an *Adenin* 2,0 g. (Näheres cf. Original.) — Das Filtrat vom Phosphorwolframsäurend. wurde in üblicher Weise zersetzt, aus dem Filtrat vom $BaSO_4$ *Thymin* gewonnen. — Aus 50 g der kupferfreien Substanz wurden in derselben Weise 2 g Guanin und 1,4 g Adenin, wie auch unbedeutende Mengen von Thymin gewonnen. Wie aus diesen Vers. (wie auch aus einem besonderen Vers. mit reinem Guanin und H_2SO_4 und $CuSO_4$ bei Ggw. von Zucker) hervorgeht, wird bei der Spaltung des Kupfersalzes mit verd. H_2SO_4 nur ein Teil des in der Nucleinsäure vorhandenen Guanins wieder aufgefunden. — Zur Darst. der Pyrimidinbasen wurden 61 g freie S. und 500 ccm 25%ige H_2SO_4 5 Stunden im Autoklaven auf 160° erhitzt. Das Filtrat vom (spärlichen) Melanin und Thymin wird nach LEVENE auf die Pyrimidinbasen weiter verarbeitet. Ausbeute am Thymin 5,5 g; in der Cytosinfraction wurden 10 g eines unl. Pikrates erhalten. Beim Vers., das Pikrat in Sulfat übersühren, wurde Adeninsulfat (2,9 g) erhalten. Die Mutterlauge vom letzteren wurde mit ammoniakalischer Lsg. von $AgCl$ behandelt; aus dem Filtrat des spärlichen Nd. von Adeninsilber wurde *Cytosin* erhalten. — Aus 85 g des ähnlich behandelten Kupfersalzes wurde 5,0 g Thymin, 2,5 g Adeninsulfat und eine unbedeutende Menge Cytosin erhalten. — Uracil war nicht vorhanden. — Die freie S. gab positive Orcinrk., und bei der Hydrolyse mit 30% H_2SO_4 bildete sich eine sehr beträchtliche Menge *Lävulinsäure*. — Die maximale Ausbeute an den einzelnen Spaltungsprodd. auf 100 g der freien S. berechnet war in g: Adenin 4,6, Guanin 5,0, Thymin 10,0, Cytosin (quantitativ nicht berechnet); in % des Gesamt-N besw. 14,4, 14,4, 13,9. — (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 1–9. 12/12. [3/9.] 1906. New-York, Rockefeller Inst. for med. Research. Chem. Lab. der New-Yorker Univ. u. Bellevue-Hospital Med. College.)

RONA.

Physiologische Chemie.

Th. Borkorny, Wirkung der alkalischen Phosphate auf Zellen und Fermente.

Alkal. reagierende Stoffe wirken bei sehr hoher Verdünnung verändernd, aber nicht tödlich auf das Protoplasma der Amöben u. der Infusorien, wie auf Fermente. — Vff. studierte in der vorliegenden Mitteilung die Wrkg. alkal. reagierender Phosphate. Die Grenze der schädlichen Einwirkung des Dinatriumphosphats auf bewegliche Mikroorganismen, Infusorien etc. liegt bei 1–2,5%, die des Dikaliumphosphats bei 1%. — In 10–15%iger Dikaliumphosphatlsg. war die Vermehrung sowie die Gärthätigkeit der Hefe vernichtet, während die Invertase noch wirksam war. —

Durch 0,5% NaOH wird Hefe abgetötet; in 0,1%iger Lsg. erfolgt noch eine ziemlich starke Vermehrung. — Hefeinvertase wird durch 0,5%ig. NaOH selbst binnen 4 Tagen nicht dauernd unwirksam gemacht, Maltase nicht binnen 24 Stdn. Erst durch 1% NaOH werden beide Enzyme getötet. Auch die Zymase wird durch 0,5% NaOH binnen 24 Stdn. nicht vernichtet. (Chem.-Ztg. 30. 1249—50. 15/12. 1906.)
ROMA.

D. Bruschi, *Verdauung und sekretorische Tätigkeit beim Eiweiß des Ricinus* (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 384; C. 1906. II. 1851). Das von nicht gekeimten Samen getrennte ölhaltige Endosperm des *Ricinus* ist nicht fähig, die Selbstverdauung einzuleiten. Anders verhält es sich bei Trennung kurz nach der Keimung. In diesem Fall zersetzt sich das Endosperm autonom, getrennt vom Embryo, und sezerniert nach außen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 563—67. [4/11.* 1906.] Rom. Physiol. Inst. des königl. botan. Inst.) ROMA.

Wladimir Tichomirow, *Über intracelluläre Einschlüsse im Blatte von Rhamnus cathartica L.* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 305; C. 1904. II. 717). Die während des Lebens ungefärbten Einschlüsse der Früchte von *Diospyros Lotus*, *D. Kaki*, *D. virginiana*, werden bei Berührung mit Luft infolge einer in ihnen enthaltenen Oxydase rot. Dieselbe Rotfärbung durch Vanillin u. konz. HCl weist auf die Ggw. eines Phenols hin. Im Blatte wie in der Frucht von *Rhamnus cathartica* besitzen die Einschlüsse dieselben physikalischen u. chemischen Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 922—24. [3/12.*] 1906.) ROMA.

Gabriel Bertrand und L. Rivkind, *Über die Verteilung des Vicianins und seiner Diastase in den Körnern der Leguminosen.* In den untersuchten 40 Gattungen der Familie der Leguminosen konnte in den meisten Fällen eine das Vicianin (S. 282) spaltende Diastase (Emulsin) nachgewiesen werden. Das Glucosid konnte nur in der Gattung *Vicia* gefunden werden; auch ist die Verteilung der beiden Substanzen in dieser Gattung sehr ungleich. So enthält *Vicia narbonensis* weder Diastase, noch Vicianin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 970—72. [10/12. 1906.])
ROMA.

G. André, *Über die Zusammensetzung der aus den Wurzeln extrahierten Pflansensäfte.* Die Zus. der bei Druck von 3 kg, 12,5 kg und 25 kg auf 1 qcm Oberfläche gewonnenen Säfte der Wurzeln von *Topinambur* (*Helianthus tuberosus*) *Mohrrübe* und *Phytolacca decandra* zeigt, daß das Verhältnis zwischen Aschengehalt und N-Gehalt des Rückstandes bei den bei verschiedenen Drucken erhaltenen Säften ziemlich konstant ist; das Verhältnis N : Rückstand wächst hingegen zuweilen sehr. — Die Konzentration des Saftes wechselt mit dem Druck, sie ist bei schwächeren Drucken höher. (Näheres cf. Original.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 972—74. [10/12.* 1906.])
ROMA.

H. Schjerning, *Über die Eiweißstoffe der Gerste, im Korn selbst und während des Mäls- u. Brauprocesses.* Fortsetzung u. Schluß von C. 1906. II. 1654. (Wchschr. f. Brauerei 23. 628—32. 17/11. 648—51. 24/11. 671—74. 1/12. 683—91. 8/12. 1906. Carlsberg-Lab. — C. 1906. II. 1209.)
HAHN.

Leonor Michaelis u. Peter Rona, *Eine Methode zur Entfernung von Kolloiden aus ihren Lösungen, insbesondere zur Enteiweißung von Blutserum.* Vermischt man relativ wenig Eiweiß mit sehr viel Mastix, so hat das Gemisch die physikalischen Eigenschaften von Mastix angenommen; das Eiweiß ist in „latenter“ Form vorhanden. Versetzt man ein solches Gemisch mit einer kleinen Menge eines

mehrwertigen Metallsalzes, so fällt nicht nur der Mastix sofort, sondern mit ihm das ganze Eiweiß aus. Auf diesem Verhalten beruht die Methode der Vf. Die zu enteiweißende Fl. wird (falls sie über $\frac{1}{2}\%$ Eiweiß enthält) zunächst mit dem 3-fachen Volumen absol. A. versetzt, um die Hauptmenge des Eiweißes niederzuschlagen, dann nach einigen Stunden (während welcher Zeit das ausgefallene Eiweiß denaturiert ist) 1 Volumen 50%ig. alkoh. Mastixlag. hinzugefügt u. zwecks B. der Mastixemulsion mit W. verdünnt, bis der Alkoholgehalt der Gesamtlöslichkeit höchstens 30% beträgt, oder man fügt gleich die entsprechende Menge fertige was. Mastixemulsion hinzu. Dann säuert man schwach mit Essigsäure an und fügt 10–15 ccm 10%ige Lag. von MgSO_4 (oder Kupfersulfat, oder Kupferacetatlag.) hinzu. Die Mastix-Eiweißverb. flockt sofort aus, und die wasserfreie Fl. kann gleich klar abfiltriert werden. Enthält die Fl. nur wenig (etwa $\frac{1}{2}\%$) Eiweiß, so ist die Vorbehandlung mit A. unnötig. — Vorteile der Methode sind, daß man nur bei Zimmertemperatur arbeitet, u. daß die enteiweißte Fl. außer A. nur die geringen Mengen des zugefügten Elektrolyten enthält. (Biochem. Ztschr. 2. 219–24. 7/12. [23/10.] 1906. Berlin. Bakteriolog. und chem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

Frenkel-Heiden, *Zur Chemie der Cerebrospinalflüssigkeit*. Vf. teilt die Best. N-haltiger Bestandteile von Lumbalfl. in 20 Fällen mit. Die größte Zahl, fast 3%, Eiweiß, fand sich in einem Fall von progressiver Paralyse, die zweitgrößte 2,8% bei tuberkulöser Meningitis, bei beiden Affektionen kommen aber erheblich geringere Eiweißwerte (0,875% bzw. 0,7%) vor. Der Gesamtreststickstoff erschien als Harnstoff. So wurden gefunden: bei tuberkulöser Meningitis: Gesamt-N 0,504%, Eiweiß-N 0,28%, Harnstoff-N 0,196%. Bei seröser Meningitis: Gesamt-N 0,532% (?), Eiweiß-N 0,175%, Harnstoff-N 0,443%. Bei progressiver Paralyse Eiweiß-N 0,483%, Harnstoff-N 0,413%. Bei einem Tumor der Brücke Gesamt-N 1,162%, Eiweiß-N 0,070%, Harnstoff-N 1,12%. (Biochem. Ztschr. 2. 188–89. 7/12. [12/10.] 1906. Berlin. Chem. Lab. d. Univ.-Kinderklinik d. Kgl. Charité.)

RONA.

W. Achelis, *Über das Vorkommen von Methylguanidin im Harn*. Zur Darst. von Methylguanidin aus n. Harn von Menschen (vgl. Zentr.-Bl. f. Physiol. 20. 455; C. 1906. II. 1445) wurde frisch durch Kieselgur filtrierter Harn, mit HCl stark angesäuert, mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Nd. wie üblich zersetzt, das Filtrat vom BaCO_3 auf ca. 300 ccm eingedampft, mit HNO_3 schwach angesäuert, mit 20%ig. AgNO_3 -Lsg. versetzt, von den ausgefallenen Alloxurbasen abgesaugt, zu dem Filtrat AgNO_3 (bis es gegen Barytwasser geprüft sofort braunen Nd. hervorrief) hinzugegeben. Sodann wurde unter Kontrolle von ammoniakalischer AgNO_3 -Lsg. (vgl. KUTSCHER, Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 531; C. 1906. I. 152) mit kaltgesättigtem Barytwasser zunächst das Kreatinin als Ag-Verb. ausgefällt, das Filtrat mit Baryt, bis keine Fällung mehr eintrat, versetzt, der Nd. abgesaugt, mit W. verrieben, mit H_2SO_4 angesäuert, mit H_2S zersetzt, das von Ag_2S und H_2SO_4 befreite Filtrat stark eingeeignet. Eine Fällung mit Pikrolonsäure konnte erst nach Wiederholung der fraktionierten Ag-Fällung erreicht werden. Die Pikrolonsäurefällung bestand aus gelben, mkr. Krystallen. 30 l Frauenharn liefern 0,7 g Pikrolonat. Die Verb. ist in k. W. wl. (in 100 Tln. W. 0,025 Tle. Substanz), besser in absol. A. (in 100 Tln. 0,06 Tle.). Schm. unter Aufschäumen bei ca. 270°; nach dem es bei 225° eine olivgrüne Farbe angenommen hat. Zus. die des Methylguanidinpikrolonats, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$. — Das Methylguanidin ist, wie noch weitere Unters. des Vf. zeigen, ein regelmäßiger Bestandteil im Harn von Mensch, Pferd — aus 10 l 0,533 g Pikrolonat gewonnen — und Hund (bei letzterem findet sich

wahrscheinlich außerdem noch *Dimethylguanidin*). Durch reichliche Zufuhr von Kreatinin vom Darm aus und durch subcutane Einverleibung von Methylguanidin läßt sich keine wesentliche Steigerung der Methylguanidinausscheidung im Harn erzielen. Letzteres muß wohl als Vorstufe des beim Eiweißaufbau im Körper gebildeten Kreatins aufgefaßt werden und leitet sich als solche wahrscheinlich von Guanidin enthaltenden Komponenten des Eiweißmoleküls ab. — Das bei sonst kreatinfreier Kost reichlich in Substanz eingeführte Kreatinin erscheint nur zum Teil als solches im Harn wieder. (Z. f. physiol. Ch. 50. 10—20. 12/12. [24/10.] 1906. Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Martin Jacoby, Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 3. Mitteilung. Bringt man Rinder-Fibrinflocken in Legg. von Pepsinum purissimum (WITTE), so nehmen, wie bekannt, die Flocken bei genügender Konzentration der Pepsinlagg. kräftige Pepsinwirkung an, die ihnen auch durch gründliches Auswaschen mit W. nicht entzogen werden kann. Enthält aber das W. Soda in sehr geringen Mengen (1 ccm mit 0,35 mg Soda), so verlieren die Flocken sofort die Enzymwrkg., in der Soda ist das Pepsin nachweisbar. — Ferner war Vf. in der Lage, mit dem Flockenverf. ein im Serum vorhandenes Anti-pepsin nachzuweisen. Wie der Vers. zeigt, besitzt auch das durch Dialyse von den diffusiblen Stoffen befreite Serum noch die Anti-pepsinwrkg. (Biochem. Ztschr. 2. 247—50. 7/12. [10/11.] 1906. Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) RONA.

Alfred Schittenhelm u. Julius Schmid, Über die Fermente des Nucleinstoffwechsels. Nach JONES (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 84; C. 1905. II. 499), ferner JONES und AUSTRIAN (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 110; C. 1906. II. 262) enthält Kaninchenleber — abweichend von der Rinderleber, die sowohl „Guanase“ als „Adenase“ enthält — nur eine „Guanase“. — Bei Wiederholung der JONESschen Verss. konnten nun Vf. finden, daß Kaninchenleber nicht nur Guanin in Xanthin, sondern auch Adenin in Hypoxanthin umzusetzen vermag. Sie produziert fernerhin offenbar aus den Oxypurinen Harnsäure u. vermag diese wiederum in weitem Maße zu zerstören, so daß sie, wenigstens was den Nucleinstoffwechsel anlangt, im Kaninchenorganismus genau dieselbe Rolle spielt, wie die Rinderleber im Organismus des Rindes. — Ferner gelang mittels Lungenextraktes des Kaninchens die Umwandlung von Guanin in Xanthin, wie auch in der Kaninchenniere harnsäurezerstörende Fähigkeiten nachzuweisen. — Verss. mit Katzenleber zeigten, daß diese Guanin in Xanthin umzuwandeln vermag. Verss. mit den übrigen Organen dieses Tieres sind negativ verlaufen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 30—35. 12/12. [27/10.] 1906. Berlin. II. mediz. Klinik der Charité u. innere Abteil. des Krankenhauses Charlottenburg-Westend.) RONA.

J. Wohlgemuth, Zur Frage der Aktivierung des tryptischen Fermentes im menschlichen Körper. Vorläufige Mitteilung. Aus einer Pankreasfistel bei einem Mann gewonnener reiner Saft enthielt, in Übereinstimmung mit dem Befunde von GLÄSSNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 464; C. 1904. I. 598) u. von ELLINGER und COHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 28; C. 1905. II. 500) nur Trypsinogen. — Wie die Verss. zeigen, konnte die tryptische Wirksamkeit des durch Darmsaft schwach aktivierten Pankreassaftes durch Zusatz von Galle (vom Menschen wie vom Hund) um fast das Doppelte erhöht werden. Leberpreßsaft aus menschlicher und aus Hundeleber wirkte ebenfalls verstärkend u. aktivierend auf das Trypsin des menschlichen Pankreassaftes. Weiterhin ergaben die Unterss., daß Glykokoll, Alanin und Leucin deutlich, Trypsin schwach aktivieren; hingegen konnte mit Glutaminsäure und Asparaginsäure niemals eine Aktivierung erzielt werden. Die Aktivierung mit

den erwähnten Körpern war nicht konstant. (Biochem. Ztschr. 2. 264—70. 7/12. [10/11.] 1906. Berlin. Exper.-biolog. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Georg Buchner, Vorläufige Notiz über Insektenwachs. Das vom Vf. untersuchte ausländische Prod. unbekannter Herkunft stellte homogene gelbe, brüchige Stücke dar, die sich pulvern und in der Wärme der Hand kneten ließen und in warmem Chlf., sowie in h. A. völlig l. waren. Die alkoh. Lsg. erstarrte beim Erkalten zu einem dicken Brei. SZ. 69,14; Ätherzahl 45,37; VZ. 114,51; Verhältniszahl 0,65; Jodzahl 84,4; F. 64—74°. Glyceride und Harze waren nicht nachweisbar. (Chem.-Ztg. 30. 1263. 19/12. 1906. München.) HAHN.

Yves Delage, Über die spezifischen Förderer der experimentellen Parthenogenese. Zusatz von 1—1,5 cem n. Lsg. von NiCl_2 (in geringerem Grade auch CoCl_2 u. MnCl_2) zu einer leicht alkal. Lsg. von der Zus.: 2,5-n. NaCl -Lsg. 37,5, Meerwasser (0,52-n.) 2,5, W. 60, erhöht deren Wirksamkeit im Hervorrufen der parthenogenetischen Entw. von *Strongylocentrotus loidus*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 863—85. [3/12.* 1906.]) RONA.

Bernt Lönnqvist, Beiträge zur Kenntnis der Magensaftabsonderung. Vf. operierte mit Hunden, denen er nach PAWLOW einen kleinen Magen angelegt hatte. Aus seinen umfangreichen Verss. seien folgende Resultate hervorgehoben: Die Sekretion der Magenschleimhaut wird sowohl durch psychische Erregungen, als auch durch die Einw. gewisser chemischer Substanzen auf die Schleimhaut des Magens und des Darmes hervorgerufen. Fett hemmt die Sekretion, u. zwar reflektorisch vom Darm aus. W., A. u. die einfacheren Abbauprodukte des Eiweiß, sowie Fleisch u. LIEBIG'S Fleischextrakt rufen eine reichliche Absonderung hervor. Salzsäure (0,1—0,5%) u. natürlicher Magensaft bewirken nur eine sehr geringe Absonderung, stärker wirken Milch- und Buttersäure (0,5%). Bei Kochsalz- u. Sodalsgg. ist der Einfluß von der Konzentration abhängig. Bei ersteren findet die geringste Absonderung, bei einer Konzentration, die derjenigen der physiologischen Kochsalzlg. entspricht, statt. Bei zu- und abnehmender Konzentration nimmt die Sekretion zu. Schwache Sodalsgg. (0,25—0,5%) wirken etwa, wie dieselbe Menge W., bei starken Lsgg. (1,0—1,5%) tritt eine beträchtliche Zunahme der Sekretion auf. Speichel und Galle wirken wie die entsprechende Menge Wasser. W. und A. werden im Magen resorbiert.

Von dem Duodenum aus wirken weder W., noch Kochsalzlgg. (0,9—2,0%). Flüssiges Fett hemmt stark, und auch Sodalsgg. hemmen. (Skand. Arch. Physiol. 18. 194—262. 22/12. 1906. St. Petersburg. Physiol. Lab. des Inst. f. exp. Medizin.)

ABDERHALDEN.

V. Diamare, Weitere Beobachtungen über den Experimentaldiabetes nach Pankreasexstirpation bei Selachiern. Vf. hat schon früher (Zentr.-Bl. f. Physiol. 19. 545; C. 1905. II. 1736) darauf hingewiesen, daß im Blute der Selachier keine Glucose nachweisbar ist. Nach Exstirpation des Pankreas ließ sich im Blute von Torpedo marmorata Reduktion von Fehling'scher Lsg. feststellen. Es lag offenbar eine Hyperglukämie vor, und dieser entsprechend ließ sich auch im wss. Nierenextrakt Zucker nachweisen. Höchstwahrscheinlich hat die Pankreasexstirpation beim Selachier dieselben Folgen auf den Kohlehydratstoffwechsel wie bei den höher organisierten Tieren. Es tritt Hyperglukämie und Glucosurie auf. (Zentr.-Bl. f. Physiol. 20. 617—20. 15/12. 1906.)

ABDERHALDEN.

Ellenberger, Über die Beeinflussung der Verdauung und der Ausnutzung der vegetabilischen Nahrungsmittel durch die in den Pflanzen vorkommenden Enzyme.

Vf. stellt P. BERGMAN (Skand. Arch. Physiol. 18. 119; C. 1906. I. 1108) gegenüber fest, daß er zuerst auf die Wichtigkeit der Enzyme der Nahrung für die Verdauung aufmerksam gemacht hat. (Skand. Arch. Physiol. 18. 306—11. 22/12. 1906.)

ABDERHALDEN.

D. Jonescu, *Über eine eigenartige Verdauung des Hühner- und Serumweiß durch Papain*. DELEZENNE, MOUTON u. POZERSKI konnten zeigen (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 177; C. 1906. I. 573), daß bei Zimmertemperatur oder bei 40° keine Eiweißverdauung durch Papain stattfindet, und die außerordentlich schnell verlaufende Verdauung des Eiweiß durch dieses Ferment sich in dem kurzen Zeitintervall entfaltet, der nötig ist, um die Temperatur der Versuchssfl. von 40° auf 100° zu erhöhen. Bei Wiederaufnahme u. Bestätigung dieser Verss. fand Vf., daß das Optimum der Temperatur, bei welcher diese rapide Verdauung statt hat, bei 80—90° liegt; sie sinkt zwischen 90—100° und beginnt schon bei 70—80°. Die Quantität des verdauten Eiweiß ist um so kleiner, je länger das Papain vorher mit dem fl. Eiweiß in Berührung gewesen war, je länger die Mischungen vor dem Erhitzen bei Zimmertemperatur oder bei 40° gestanden haben, was möglicherweise auf Bindung und Neutralisierung der Fermentmoleküle durch das an Rezeptoren reiche Albuminmolekül zurückzuführen ist. — Die schnell verlaufende Spaltung des Eiweißmoleküls durch Papain geht nur bis zu Peptonen; Aminosäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Koagulierte Hühnereiweiß oder Fibrin wurde durch Papain nicht angegriffen; hingegen wurde das einige Zeit auf 100° erhitzte Serum genau in denselben Bedingungen verdaut wie frisches Serum. Mit Pankreatin angestellte vergleichende Verss. zeigten, daß Pankreatin beim Erhitzen gar nicht wirkt, während das Papain den größten Teil des angewandten Eiweißes verdaut, ferner, daß die beiden Fermente sich gegenseitig nicht beeinflussen. (Biochem. Ztschr. 2. 177—87. 7/12. [5/10.] 1906. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

G. Lang, *Über Eiweißverdauung und Eiweißresorption im Magen des Hundes*. Die Verss. wurden an zwei Hunden mit Duodenalfisteln ausgeführt; die Fistelöffnungen waren 3 cm vom Pylorus angelegt. Um eine Beimengung von Galle u. Pankreassaft zum Mageninhalt zu beseitigen, wurde der Gallengang und der obere Pankreasgang reseziert u. eine Cholestylenenteroanastomose gemacht. Als Eiweißnahrung diente aus Rinderblut gewonnenes Fibrin. Um die Magenentleerung n. zu gestalten, wurde gleich nach Austritt des aus dem Magen durch die Fistel entleerten Mageninhaltes eine entsprechende M. in das Duodenum gebracht. — Wie die Unterss. zeigen, sind in den aus dem Magen in den Darm übertretenden MM. alle Stufen der Verdauung des verfütterten Eiweißes, vom unveränderten Fibrin bis zu durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren, abiureten Prodd. vertreten. Es bleiben durchschnittlich 30% Fibrin ungel. und durch Hitze koagulierbar, von den 70% in Lag. gegangenen wurden ca. 60% wiedergefunden, 10% offenbar im Magen resorbiert. Die Peptonmenge betrug 13,5%, die durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Körper (wohl Polypeptide) 2%. Aminosäuren wurden nicht gefunden. — Die Eiweißverdauung im Magen bei aufgehobenem Übertritt des Mageninhaltes in den Darm (bestiglich der Versuchsanordnung cf. Original) unterscheidet sich von der Norm durch einen (quantitativ) größeren Abbau des Eiweißes, eine verhältnismäßig geringere N-Resorption bei stärkerer Saftsekretion und höhere Acidität des Mageninhaltes. Der Unterschied ist rein quantitativer Art u. verhältnismäßig nicht groß. (Über weitere Einzelheiten cf. Original.) (Biochem. Ztschr. 2. 225—42. 7/12. [31/10.] 1906. St. Petersburg. Physiolog.-chem. Lab. d. mediz. Hochschule für Frauen.)

RONA.

Robert Ehrström, *Über Gleichgewichtszustände im Stoffwechsel*. Vf. beobachtete bei der Zufuhr verschiedener Substanzen — N, S, Br, J, F, Cl, P, Na, K — eine

temporäre Retention als Vorläufer der Ausscheidung. (Skand. Arch. Physiol. 18. 281—97. 22/12. 1906. Helsingfors.)
ABDERHALDEN.

V. O. Siven, *Beitrag zur Frage nach dem endogenen Purinstoffwechsel beim Menschen*. BURIAN hat aus seinen Verss. geschlossen, daß die endogene Purinausscheidung durch intensive Muskelarbeit gesteigert wird (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 532; C. 1905. I. 755). Vf. findet, daß die Purinausscheidung während des Schlafes bedeutend geringer ist, als im wachen Zustande. Die Purinproduktion ist ferner in der Regel am Vormittage größer als am Nachmittage. Einen direkten Einfluß der Muskelarbeit auf die Purinausscheidung vermochte Vf. nicht festzustellen. (Skand. Arch. Physiol. 18. 177—93. 22/12. 1906. Helsingfors. Mediz. Klinik.)

ABDERHALDEN.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die anästhesierende und tödliche Dosis von Chloroform im Blut von Tieren*. Anschließend an Beobachtungen, die ergaben, daß Chlf., mit defibriniertem Blut geschüttelt, von gewissen Bestandteilen des Blutes zurückgehalten werden, stellten Vf. Tierverss. mit Katzen und Hunden an zur Aufklärung dieser Beobachtungen. Zur Best. des Chlf. in dem mit allen Vorichtsmaßregeln der Carotis entnommenen Blute benutzten Vf. die CARIUSsche Halogenbestimmungsmethode. Der Gehalt des arteriellen Blutes, beim Verschwinden der Conjunctivalreflexe entnommen, an Chlf. schwankte zwischen 14 u. 27,6 mg in 100 g Blut. Die tödliche Dosis ist bei Katzen schwankend und beträgt durchschnittlich 40 mg auf 100 g Blut. Hunde vertrugen größere Mengen Chlf. Es wurde dann noch nachgewiesen, daß das Chlf. sich mit den Blutkörperchen und nicht mit dem Serum verbindet. Beim Eintrocknen der Blutkörperchen bei 80 bis 100° tritt ein Verlust von Cl ein, das in Gestalt von freier HCl austritt, anscheinend auf Grund der Einw. von Natriumphosphat auf Natriumchlorid im Sinne der Gleichung $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{PO}_4 + \text{HCl}$. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 414—54. 4/12. [11/7.] 1906. London. Physiol. Lab. d. Univ.) BRAHM.

W. S. Dzierzgowaky, S. K. Dzierzgowaky und N. O. Schumow-Sieber, *Die Wirkung von Nickelsalzen auf den tierischen Organismus*. Vf. suchten festzustellen, welche maximale Nickelmenge beim Kochen von verschiedenen Nahrungsmitteln in Nickelgeschirr von ihnen aufgenommen wird oder in Lag. übergeht, und ferner, ob die unter den erwähnten Bedingungen in Lag. übergehenden Nickelmengen bei konsequenter u. andauernder Einverleibung in den tierischen Organismus schädlich sind oder nicht. Wie die Verss. zeigen (besüglich der Versuchsanordnung cf. Original), können Speisen in Abhängigkeit von dem Grade ihrer Acidität bei Zubereitung in Nickelgeschirr eine gewisse Nickelmenge, die zwischen 0,32 und 0,02% schwankt, aufnehmen. — Die an 12 Hunden angestellten Verss., in welchen den Tieren im Laufe von ca. 7 Monaten verschiedene Nickelsalze organischer SS. in Dosen von 50—100 mg pro die einverleibt wurden — eine Menge, die die maximale Nickelmenge, welche in Nickelgeschirr zubereitete Speisen jemals enthielten, bei weitem übertraf —, ergaben jedoch, daß diese für den Organismus vollkommen unschädlich sind. Bei der Sektion der Tiere konnten in den Organen, Säften nicht einmal Spuren von Nickel nachgewiesen werden. — Verss. mit größeren Nickeldosen zeigen, daß die subcutane Injektion von Nickelsalzen Intoxikationserscheinungen (Erbrechen, Durchfall), sowie Nickelgehalt in Geweben, Organen und Excreten zur Folge hat, was bei Darreichung per os nicht zu beobachten ist. Die auf 1 kg Körpergewicht bestimmte unschädliche Dosis ist bei einmaliger Einverleibung um ein Mehrfaches geringer (10,6 und 21,2 mg vom HELDTschen Salz), als die bei protrahierter Einverleibung festgestellte unschädliche Dosis. (Vergl. die Tabellen im Original.) Bei der im Laufe von mehreren Monaten fortgesetzten Verfütterung

von großen Nickelsalzdosen wurde das Nickel unter n. Bedingungen im Darmkanal nicht resorbiert: niemals konnte bei Lebzeiten der Tiere Nickel im Harn, noch post mortem in den Organen von Tieren Spuren des Metalls nachgewiesen werden; ferner konnte geseigt werden, daß Nickel u. seine Verbb. von den Geweben nicht fixiert werden. Mit den in Nickelgeschirr zubereiteten Speisen in den Darmkanal kommende kleine Nickelmengen rufen keine Darmreizung hervor, werden auch nicht resorbiert und können folglich auch nicht schädlich wirken. (Biochem. Ztschr. 2. 190—218. 7/12. [18/10.] 1906. St. Petersburg. Chem. u. hygien. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Medizin.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade, Zur Vergärung des Zuckers ohne Enzyme. Bei der Nachprüfung der Angabe von H. SCHADE über angeblich glatte Zuckerspaltung in alkal. Lsg. durch H_2O , wie durch den Luftsauerstoff in Ameisensäure und Acetaldehyd, besw. Essigsäure (Z. f. physik. Ch. 57. 1—46; C. 1906. II. 1774) konnten die Resultate dieses Forschers nicht bestätigt werden. Bei genauer Anlehnung der Versuchsanordnung von SCHADE (Vers. bei Zimmertemperatur mit je 2 g Fructose, 200 ccm 2%ige NaOH, allmählicher Zusatz von 40—50 ccm 3%ige H_2O_2), und nur dann, entstanden auf 1 Mol. Zucker annähernd vier Äquivalente Säure. Durch Zusatz des Oxydationsmittels konnte die sonst eintretende Braunfärbung hintangehalten werden. Die Dest. mit Wasserdampf ergab jedoch, daß aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lsg. in allen Fällen nur ca. $\frac{1}{2}$ der Gesamtsäuremenge übergetrieben werden konnte, und zwar besteht, wie die Unters. zeigt, die flüchtige S. ausschließlich aus Ameisensäure, so daß also aus einem Molekül Zucker etwa 2,5 Moleküle Ameisensäure gebildet werden. An nicht flüchtigen Säuren konnten isoliert werden: geringe Mengen von Glykolsäure, erhebliche Menge (4,1 g aus 20 g Fructose) r-Erythronsäure, ferner ein sirupöser Rückstand neben etwas Hexose hauptsächlich wohl aus verschiedenen Hexonsäuren bestehend. Milchsäure wurde nicht aufgefunden; Oxalsäure war nicht entstanden. — Vers. mit Luftdurchleitung ergaben dieselben Resultate wie die Vers. mit H_2O_2 , nur wurde bei ersteren weniger Säure gebildet: 2,3, besw. 2,5 Äquivalente, auf 1 Mol. Zucker berechnet. Davon waren nur 0,7, besw. 1,1 Mol. Ameisensäure, während alle übrige S. nicht flüchtig war. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von SCHADE konnte die Anwesenheit eines aldehydartigen Körpers, wenn auch nur in Spuren, nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist aber dieser nicht auf Acetaldehyd, sondern auf die Ggw. von Furool zurückzuführen. — Aus all diesen Tatsachen ergibt es sich, daß man es bei den beschriebenen Zuckersetzungen in alkal. Lsg. durch H_2O oder durch den Luft-O mit Oxydationsvorgängen zu tun hat, die sich eng an bereits bekannte Oxydationsvorgänge bei Ggw. von Alkali anschließen und mit der alkoh. Gärung nicht in Parallele gesetzt werden können. Da Milchsäure bei diesen Vorgängen nicht auftritt, muß ein ihrem Auftreten vorangehendes Zwischenprod. durch die in Frage kommenden Oxydationsmittel zerstört werden. Am einfachsten ist die Annahme, daß zuerst Glycerinaldehyd entsteht, der sich hier nicht, wie unter n. Bedingungen, über Methylglyoxal in Milchsäure verwandelt, sondern sofort in 3 Mol. Formaldehyd zerfällt, die dann durch Oxydation zu Ameisensäure werden. Daß die nachgewiesene Ameisensäure nicht als primäres Spaltungsprod., sondern als Oxydationsprod. des vorher gebildeten Formaldehyds gedacht werden muß, konnte durch Auffangen aus reinem H bestehender Gasblasen, die sich beim Stehen der Mischung von alkal. Zuckerlsg. mit H_2O_2 bildeten (nach der Gleichung:

$2\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOOH} + \text{H}_2$ bewiesen werden. Die Menge des H entsprach nicht der gebildeten Ameisensäure; die Rk. scheint auch nach der Gleichung:



zu verlaufen (vergl. BLANK und FINKENBEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153). — Die Braunfärbung alkal. Zuckerlsgg. kann nach dem vorhergehenden nicht mehr auf die Verharzung von Acetaldehyd bezogen werden. Vff. vermuten als Ursache derselben das Auftreten vielleicht geringer Mengen von nicht flüchtigen, wohl hydroxylhaltigen, leicht oxydierbaren Aldehyden, z. B. Glycerinaldehyd, womit die Beobachtung von SCHADE, daß sich alkal. Zuckerlsgg. durch Zusatz von NH_3 , Natriumbisulfit oder Cyankalium farblos halten lassen, gut übereinstimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4217—31. 8/12. [29/11.] 1906. Berlin. Chem. Lab. der landw. Hochschule.) RONA.

R. O. Herzog, *Über die Milchsäuregärung*. Vff. nimmt zu einigen Bemerkungen von E. BUCHNER u. J. MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 349. 127; C. 1906. II. 1512) Stellung. Der Nachweis von Milchsäure auf mikrochemischem Wege in früheren Verss. des Vff. über Gärung mit abgetötetem Ferment (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 381; C. 1903. I. 730) nimmt nichts von deren Beweiskräftigkeit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 482—83. 23/11. [16/10.] 1906. Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) RONA.

Ed. v. Freudenreich und Orla Jensen, *Über die im Schabzieger stattfindende Buttersäuregärung*. O. JENSEN (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 755; C. 1905. I. 397) hatte nachgewiesen, daß im Schabzieger bedeutend mehr Buttersäure vorhanden ist, als von der Fettspaltung herrühren kann. In diesem Käse findet, wie vorliegende Unterss. ergaben, eine wirkliche Buttersäuregärung statt, u. letztere geht, wie auch der eigentliche Reifungsprozeß im frischen Zieger vor dem Mahlen und Formen vor sich; im fertigen Schabzieger sowohl, als in dem am Ende seiner Gärung befindlichen ließen sich bedeutende Mengen Buttersäurebacillen nachweisen. Als Methode zur Züchtung der letzteren diente die BURRISCHE Molkenagarschüttelkultur. Die Buttersäurebacillen können sich trotz der Ggw. der Milchsäurefermente ganz gut entwickeln. Vermehren sich aber diese zuerst sehr stark, so tritt in der Regel die gewohnte stürmische Gärung nicht mehr auf. — Alle aus dem Schabzieger isolierten Stämme von Buttersäurebacillen gehörten zur Gruppe der beweglichen Arten. Es werden die Charaktere des „Buttersäurebacillus aus jungem Schabzieger“ und aus „altem“ näher beschrieben. Beide Fermente greifen das Casein der Milch nur sehr schwach, den Milchsucker aber kräftig an. Nichtflüchtige SS. werden in der Milch nicht gebildet; die flüchtigen SS. bestanden aus Butter-, Propion- u. Ameisensäure. Der Bacillus aus altem Zieger bildet besonders viel von den beiden letzten SS., und ist im ganzen ein viel kräftigeres Ferment als derjenige aus jungem Zieger. Mit dem eigentlichen Reifungsprozeß haben beide Bacillen kaum etwas zu tun, weil sie die Eiweißstoffe (wenigstens die sterilisierten) nur sehr schwach angreifen können. Die „Butter-Propion-Ameisensäuregärung“ ist eher eine vom eigentlichen Reifungsprozeß unabhängige Begleiterscheinung, die jedoch für die Aromabildung von Bedeutung ist. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 225—33. 12/11. 1906.) PROSKAUER.

Kurt Teichert, *Über eine als Zur bezeichnete Mehlteiggärung*. Diese aus Roggenmehl und Sauerteig hergestellte fl. Speise macht bei ihrer Bereitung eine Gärung, Säuerung und Kahmbildung durch. Die „Zürgärung“ ist eine unter Milchsäuerung verlaufende Alkoholgärung, die durch das Zusammenwirken von

oblongen Hefen mit Milchsäurebakterien bewerkstelligt wird. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 376—78. 15/11. 1906. Wreschen.) PROSKAUER.

J. Van der Leek, Aromabildende Bakterien in Milch. In der Einleitung gibt Vf. eine Einteilung der Milchflora, wobei er unterscheidet zwischen Vorflora, umfassend alle Bakterien, welche zur Entw. kommen können, bevor die Milch anfängt, sauer zu werden, und Hauptflora, die durch die Quantität der produzierten Milchsäure bestimmt wird. Beide Gruppen teilen sich wieder in spezifische und accidentelle Milchbakterien. Die aromabildenden Bakterien gehören zu den Mikroben der Hauptflora, die die erste Phase der Milchsäurebildung einleiten. — Vf. wendet sich dann zu den Rkk. der Enzyme und behandelt die Best. des Chymosins durch sog. Milchagarplatten, dann des Chymosins, Trypsins und Pepsins, namentlich unter Berücksichtigung der Bakterienenzyme. Glucosidspaltungen durch Bakterien kann man zu ihrer Identifizierung und Charakterisierung heranziehen. Hierzu dienen Indicangelatine- oder -agarplatten; das Indican wird durch gewisse Bakterien in Indoxyl und Glucose gespalten und ersteres vom O der Luft zu Indigoblau oxydiert. Von weiteren Rkk. ist die Amygdalin- u. Äsculinspaltung zur Differenzierung verwendbar, bei denen Blausäure, bezw. Äsculetin entsteht. Die erstere ist schon durch den Geruch, das letztere durch seine Grün- oder Braunfärbung mit Eisensalzen, je nach der sauren oder alkal. Rk. der Platte, erkennbar. Eine dritte Probe ist diejenige mit Tyrosin (Tyrosinasebakterien). Die Wrkkg. der Bakterien auf Nährbodenplatten, die mit diesen Stoffen versetzt sind, lassen eine Gruppierung derselben zu.

Vf. hat die aromabildenden Bacillen nach diesen Richtungen hin untersucht und dabei besonders zwei Arten voneinander getrennt: den *Bacillus aromaticus* u. *Bacillus acidocaromaticus*. Der erstere spielt eine wichtige Rolle bei der Reifung von Weichkäse. In einer Tabelle werden die charakteristischen Unterschiede zwischen diesen beiden Bacillen und außerdem noch zwischen dem *Bacillus odorus* zusammengestellt. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 366—73. 15/11.; 480—90. 7/12.; 647—60. 28/12. 1906. Rotterdam.) PROSKAUER.

Antonio Rodella, Über zwei Milchaneroben der Buttersäuregruppe, welche in der Milch keine Buttersäuregärung hervorrufen. Vorliegende Mitteilung beschreibt das morphologische und physiologische Verhalten zweier Anaeroben, die in n. wie in verdorbener Milch häufig vorkommen u. der Buttersäuregruppe angehören, ohne aber in der Milch selbst Buttersäuregärung hervorzurufen. Der eine verändert die Milch nicht, der andere bringt sie zur Gerinnung, l. aber das Gerinnsel wieder auf. Beide vergären den Milchsucker zu Milchsäure. Buttersäure, von dem einen auch Baldriansäure, wird in der BELJERINCKschen Lag. produziert. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 374—76. 15/11. Padua.) PROSKAUER.

E. Kohn, Weitere Beobachtungen über saccharophobe Bakterien (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 690; C. 1906. I. 1280). Als saccharophobe Bakterien hat Vf. nach dem Vorschlag CZAPEKS solche bezeichnet, die im Gegensatz zu den gewöhnlichen saprophytischen Formen, den saccharophilen Mikroben, nur in sehr verd., zuckerhaltigen Nährlagg. wachsen und bereits in relativ wenig konzentrierten organischen Substanzen nicht mehr fortkommen. Verss. mit *Mikrococcus aquatilis*, *Bacillus Pasteuri*, *margaritaceus*, *Sarcina alba*, *flava* und mit roter *Torula* lieferten in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen den Beweis, daß sich auch die saccharophoben Wasserbakterien an relativ hohe Zuckerkonzentrationen anpassen lassen. Dies geschieht bei den einzelnen Formen nicht gleich rasch u. leicht. Die Zuckergrenze, die ein Wachstum der saccharophoben Bakterien überhaupt nicht

mehr gestattet, scheint ihre Hemmungswirkg. hauptsächlich durch ihren osmotischen Wert zu entfalten. Die Rückgewöhnung der an höhere Zuckerkonzentration akklimatisierten Stämme an verd. Legg. geht noch rascher vor sich, als die Anpassung an höhere konz. Legg. erfolgt war. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 446—53. 7/12. 1906. Prag. D. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

Franz Fuhrmann, *Zur Kenntnis der Bakterienflora des Flaschenbieres. II. Pseudomonas dermatogenes. III. Pseudomonas myxogenes. IV. Mikroccoccus dermatogenes. Nebst einigen Bemerkungen über Pseudomonas aeruginosa u. fluorescens. V.* beschreibt die genannten, aus Flaschenbier isolierten Bakterien genauer. — Das Pseudomonas dermatogenes peptonisiert Gelatine, wächst fakultativ anaerob, bildet auf Kartoffeln und gekochtem Hühnereiweiß einen chamoix gefärbten Belag, fällt Casein aus Milch, das nach u. nach wieder unter Fluorescenz des Milchserums gel. wird; in Lackmusmolke erzeugt es Alkali u. bildet aus Pepton spurenweise Indol. Von den der mineralischen Nährlag. zugesetzten Kohlehydraten wird Dextrose am meisten aufgespalten, wobei viel S. entsteht. Letztere fehlt, wenn in Verb. mit Asparagin Saccharose oder Lactose als C-Quellen geboten werden. — Pseudomonas myxogenes bildet auf Hühnereiweiß u. Kartoffeln einen schmutziggelben Farbstoff, in Peptonlegg. viel Indol, fällt Casein aus Milch feinflockig aus, unter sehr langsamer und teilweiser Lag. des Nd.; es ist ein starker Alkalibildner in Lackmusmolke, vermehrt sich in mineralischen Legg. bei Ggw. von Asparagin, KNO_3 u. NH_4Cl als N-Quellen und Dextrose, Saccharose u. Lactose als C-Quellen. Sobald nennenswerte Zuckermengen gespalten werden, wird ein schleimiger Bodensatz gebildet. Aus Dextrose wird am meisten S. erzeugt. 6 Vol.-% A. wirken auf das Pseudomonas myxogenes in Nährbouillon nicht ein (beim Dermatogenes beträgt die Menge 5 Vol.-% A.). — Der Mikroccoccus dermatogenes verflüssigt Gelatine, bildet einen in HCl l. gelben Farbstoff auf Agar, ist kein Indolbildner, koaguliert Milch u. vermehrt sich nicht in mineralischen Nährlegg. mit Asparagin, KNO_3 oder NH_4Cl als N-Quelle und Dextrose, Saccharose oder Lactose als C-Quelle. In A. enthaltender Nährbouillon wird das Wachstum erst bei 8% A. unterdrückt. — Alle 3 Bakterienarten wachsen sehr spärlich oder garnicht in pasteurisiertem Biere. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 356—65. 15/11. 453—67. 7/12. 615—27. 28/12. 1906. Graz. Botan. Inst. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Balland, *Über die Verteilung des Phosphors in den Nahrungsmitteln.* In Verfolg seiner früheren Arbeiten über den Phosphorgehalt von Mehlsorten (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 332; C. 1903. I. 672) hat Vf. mit BROZ u. HENNEBUTTE die P-Mengen in den hauptsächlichsten Nahrungsmitteln bestimmt, mit folgenden Resultaten: Der P-Gehalt (ausgedrückt in P_2O_5) beträgt in %: im Korn aller Erdteile, ausgenommen Australien, wo er beträchtlich niedriger ist, 0,65—1,11; im Hafer, der in den Handel kommt, fast die gleichen Verhältnisse; in Mais, Hirse, Gerste, Buchweizen, Roggen, Sorghum (Moorhirse), rohem Reis im Maximum 0,80; im glacierten Reis 0,25; bei Karotte, Kohl, weißer Rübe, Zwiebel ungefähr 0,10; bei Spargelköpfen, Cichorie, Blumenkohl, Lattich, Porree im Maximum 0,18; in Bataten, Kartoffeln 0,2; in Trüffeln 0,5; bei getrocknetem Gemüse in Lupinen, Erbsen 0,61; bei Dolichen, Bohnen, Linsen bis 1,35 und bei Saubohnen 1,45; beim gewöhnlichen Obst, wie Kirschen, Erdbeeren, Johannisbeeren, Orangen, Birnen, Äpfel, Weintrauben oft unter 0,10; bei Kastanien etwas höher; in trockenen Feigen, Datteln, Bananen 0,30; in Mandeln und trockenen Haselnüssen 0,90; in

Ochsen-, Kalb-, Hammel-, Geflügelfleisch, wie in den im Heer gebrachten Fleischkonserven bis 0,45; im Fleisch der Fische 0,60; in gebratenen Gründlingen mit Gräten u. Kopf 1,90, mit Gräten ohne Kopf 1,54; in Weinbergsschnecken, Austern und Miesmuscheln 0,26—0,35. Die größten Mengen wurden im Käse gefunden: 1,81 (Schweizer Käse), 0,68 (Brikkäse). Im gerösteten Kaffee 0,40, im Kaffeesatz 0,28. Kakao gab 3-mal mehr P als Kaffee, im Maximum 1,30 (aus Madagaskar); üblich bereite Milchschokolade 0,62. Im gewöhnlichen Hühnerrei 0,26, das Eierklar allein 0,015. Die mit Ä. ausgezogenen Fettsubstanzen des Getreides enthalten 0,32% P_2O_5 , die des Hafers, des Fleisches und der Käse 0,20%, die Butter von Isigny 0,13%, das Schweineschmalz des Handels 0,02%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 969—70. [10/12. 1906. *])

RONA.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über die Edamerkäsereifung*. Vf. haben zur Isolierung der im Käse vorhandenen Bakterien Käse enthaltende Nährböden (Bouillon) benutzt, und fassen das Resultat ihrer bisherigen Unters. über die Edamer Käsereifung wie folgt zusammen: Sobald der Käse bereitet ist, findet eine intensive Milchsäuregärung statt, wobei der Milchsucker verschwindet. Darauf gehen die Milchsäurefermente in einen latenten Zustand über und werden ersetzt durch eine Bakterienflora, bestehend aus stäbchenartigen Mikroben, die das letzte Glied in der Kette der biologischen Prozesse bilden. Die Umsetzungen, die infolgedessen entstehen, genügen aber nicht zur B. des Käsegeschmackes u. -geruches. Bei Bereitung des Käses erhalten sich die in der Milch vorkommenden verflüssigenden Bakterien so lange lebensfähig, bis die Milchsäurefermente ihrer Entw. entgegenstehen und sie schließlich abtöten. Die gebildeten proteolytischen Enzyme bleiben aber und können Umsetzungen hervorrufen, die den Geschmack u. Geruch verursachen. Danach ist die Käsereifung eine Enzymwrg., kombiniert mit Milchsäuregärung. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 491—97. 7/12. 1906. Hoorn. [Holland.] Bakter. Lab. landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Eug. Collin, *Über das Maisbrot*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß seit kurzem von Belgien aus weißes amerikanisches Maismehl in Frankreich eingeführt wird. Da ein Zusatz von 20% des billigeren, minderwertigen Maismehles zum Weizenmehl die Brotausbeute infolge der größeren Wasseraufnahmefähigkeit um 20% steigert, so ist ein solcher Zusatz, wenn er verschwiegen wird, als Betrug zu bezeichnen. Der Nachweis von Maismehl ist sowohl in der Kruste, wie in der Krume des Brotes auf mkr. Wege unschwer zu erbringen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 481 bis 488. 1/12. 1906.)

DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Alex. Müller, *Zur Bildung des Acetons im Harn*. Bekanntlich findet sich Aceton stets im Harn solcher Personen, die durch Genuß von Fisch- oder Fleischzersetzungsprödd. plötzlich schwer erkranken. Vf. folgert hieraus, daß sich das Aceton im Harn der Diabetiker nicht direkt aus Organeiß oder durch Fettzerfall bildet, sondern erst sekundär aus den beim Zerfall dieser Körper sich bildenden Ptomainen entsteht. Den Beweis für seine Annahme erbrachte Vf. in der Weise, daß er die gesamte Tagesmenge eines diabetischen Harns mit Soda alkal. machte, mit 250 ccm Ä. ausschüttelte, die äth. Schicht nach dem Filtrieren mit einer Weinsäurelsg. auszog, die wss., weinsäurehaltige Fl. durch Erwärmen vom gel. Ä. befreite, mit Soda wieder alkal. machte und von neuem mit Ä. ausschüttelte. Der Rückstand des äth. Auszuges, eine gelbliche, ölige Fl., gab mit NESSLERs Reagens

einen intensiven, gelben Nd., mit LUGOLscher Lsg. eine dunkelbraune Färbung u. bewirkte, innerlich gegeben, innerhalb 20 Minuten den Tod eines 500 g schweren Kaninchens. Dasselbe Resultat lieferte auch der Harn Lungenkranker. (Pharm. Zeitung 51. 1019. 17/11. 1906. Kreuznach.) DÜSTERBEHN.

Ch. Porcher, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Harns bei Tollwut*. Die Tollwutglucosurie ist nervösen Ursprungs; sie ist keine konstante Erscheinung der Krankheit, da Unregelmäßigkeiten im Auftreten der Glucosurie in Tollwut vorkommen. Die Höhe der Zuckerausscheidung ist während der Dauer der Erkrankung bei demselben Tier, wie auch bei verschiedenen Tieren, verschieden. Nichtsdestoweniger ist der positive Ausfall der Zuckerrk. für die Diagnose der Tollwut von hohem Werte. (Biochem. Ztschr. 2. 291—306. 7/12. [28/10.] 1906. Lyon. Chem. Lab. der tierärztl. Hochschule.) BONA.

R. Lépine u. Boulud, *Über die Glucosurie ohne Hyperglucämie*. Infolge Injektion verschiedener Organextrakte (Leber, Milz, Pankreas), wie auch asphaltischen Blutes in die Jugularvene hervorgerufene, schwache u. vorübergehende Glucosurie ist mit keiner Vermehrung des Blutzuckers verbunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 949—51. [10/12. 1906.]) BONA.

Durieu, *Analyse eines sehr alten Steines aus einer Nasenhöhle (Rhinolith)*. Ein seit mehr als 30 Jahren in einer Nasenhöhle abgelagerter Stein von 7,75 g Gewicht und schwammigem Aussehen zeigte folgende Zus.: W.: 2%, Organische Substanz (Eiweißsubstanz): 30%, Calciumphosphat: 44%, Calciumcarbonat: 21%, Magnesiumphosphat: 3%, ferner Spuren von Fe, NH₃ u. NaCl. Ein Fremdkörper, aus dem gewöhnlich der Kern der Rhinolithen besteht, war nicht vorhanden. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 327. Juni 1906.) DÜSTERBEHN.

M. Javillier, *Analyse eines Rhinolithen*. Die 0,929 g schwere Substanz enthielt 3,13% W., 19,50% organische Substanz, 50,55% Calciumphosphat, 17,93% Calciumcarbonat, 7,34% Magnesiumphosphat, sowie Spuren von Fe etc. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 454. August 1906.) DÜSTERBEHN.

Gillot, *Behandlung der Pityriasis versicolor durch Natriumperborat*. Vf. hat die von P. GALLOIS empfohlene Behandlung der erwähnten Hautkrankheit mit einer Mischung aus H₂O₂ u. Borax mit gutem Erfolg durch eine solche mit wss. Natriumperboratlag. ersetzt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 341—42. 4/11. [Okt.] 1906. Paris. École de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

J. Herzog, *Über die Zweckmäßigkeit von Perkolatation oder Maceration sur Herstellung von Tinkturen*. Vf. studierte zunächst den Einfluß von O und atmosphärischer Luft auf die Fluidextrakte und Tinkturen, wobei er folgendes feststellte. Extraktlagg. erleiden unter der Einw. von O eine ziemlich weitgehende Oxydation, die teilweise bis zur B. von CO₂ fortschreitet. Diese Oxydation wird wesentlich gesteigert durch den Einfluß von Licht u. Wärme. Dagegen wirkt die atmosphärische Luft innerhalb kurzer Zeiträume, etwa 4 Wochen, auf Extraktlagg. oder Tinkturen nicht ein; selbst innerhalb eines Jahres führte sie bei den vom Vf. hergestellten Tinkturen keine Zers. herbei, die praktisch von Belang gewesen wäre. Hierauf berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner Verss. bezüglich der Zweckmäßig-

keit der Perkolation oder Maceration zur Herst. von Tinkturen, die er wie folgt zusammenfaßt: Die durch Perkolation hergestellten Tinkturen besitzen einen hohen und bleibenden Mehrgehalt an Extraktivstoffen gegenüber den durch Maceration gewonnenen Auszügen. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 359—90. [8/11.* 1906.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. H. Embley, *Die Pharmakologie des Äthylchlorids*. Vf. teilt eine Reihe pharmakologischer Verss. an Hunden über die Wrkg. des Äthylchlorids mit. Bei Best. der Löslichkeit des Äthylchloriddampfes in Wasser und Blut wurde die Löslichkeit in Blut mehr als doppelt so groß gefunden, als die in W. Die Wrkg. des Äthylchlorids auf die Herzmuskulatur, auf das zentralvasomotorische System, die Respiration und den Blutdruck ist ähnlich der des Chlf., nur nicht so intensiv, da von Äthylchloriddampf zur Erzielung gleicher Effekte die 19-fache Menge benötigt wird. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 391—413. 4/12. [13/6.] Melbourne. Physiol. Lab. d. Univ.) BRAHM.

F. Zernik, *Über Salicylsäurederivate mit besonderer Berücksichtigung des Benzosalins*. Kurz erwähnt werden Salol, Vesipyrin, Salophen, Salicylsäuremethyl- und -äthylester, letzterer in Amerika unter dem Namen *Sal-Ethyl* bekannt, Amylenol, Mesotan, Salit, Salimenthol, Glykosal, Aspirin, Salen, Indoform und *Methyl-Rodin* eine französische Bezeichnung für den Acetylsalicylsäuremethylester. Benzosalin, der Benzoylsalicylsäuremethylester, $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten durch Esterifizierung der Benzoylsalicylsäure (DEP. Nr. 169 247; C. 1906. I. 1307), weiße, schwach aromatisch riechende und schmeckende Krystalle, F. 84—85°, so gut wie unl. in k. W., wl. in h. W., l. in 35 Tln. A., ll. in Chlf., Bzl. und Ä. Die h. alkoh. Lag. des Benzosalins wird durch FeCl_3 nicht gefärbt, durch AgNO_3 nach Zusatz von etwas HNO_3 nur opalisierend getrübt. (Apoth.-Ztg. 21. 962—64. 10/11. 1906. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. C. Van der Harst, *Chloroform zur Narkose*. Zwei Chloroformpräparate der Firma SCHERING gaben, ohne mit NESSLERS Reagens zu reagieren, die zum Nachweis von Aldehyd noch angegebene Rk. mit KOH. Ein Kalistückchen in das Chlf. geworfen, färbte sich nach einiger Zeit allmählich braun. Das Chlf. selbst wurde gelb. Die Rk. blieb aus, wenn man das Chlf. durch Dest. von einem geringen Prozentsatz Alkohol befreite, u. trat wieder auf, wenn man dem alkoholfreien Chlf. 1% ausdrücklich aldehydfrei gemachten A. zusetzte. Danach scheint hier die Rk. mit KOH von einem Prod. der Einw. von A. auf Chlf. herzuführen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1306—9. 15/12. [10/11.] 1906. Middelburg.) LEIMBACH.

Ed. Lückner, *Über Löffelkrautspiritus*. Das D. A.-B. IV. verlangt vom Löffelkrautspiritus einen Butylsenfögehalt von 0,0575%. Die Unters. eines käuflichen Präparates ergab einen Gehalt von 0,026 45%, diejenige eines nach der Vorschrift des D. A.-B. IV. aus getrocknetem Kraut selbst dargestellten Präparates einen solchen von 0,0272%, während Löffelkrautspiritus, welcher nach der Vorschrift des D. A.-B. III. aus frischem Kraut — 100 g Spiritus aus 200 g Kraut — dargestellt worden war, einen Senfögehalt von 0,1024% zeigte. (Apoth.-Ztg. 21. 1006. 24/11. 1906. Berga.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Busz, *Apatit und Milarit von Gletsch am Rhonegletscher in der Schweiz*. In Klüften eines grobkörnigen, weißen Feldspatgneißes (wesentlich Albit, wenig

Quarz und Orthoklas, ganz zurücktretend Epidot, Titanit, Apatit, Chlorit) sitzen Apatit, Adular, Bergkrystall und Milarit. An den bis 8 mm langen und 2 mm dicken Milaritprismen wurde das Achsenverhältnis 1 : 0,86468 bestimmt. Dieselben saßen auf Adular und Bergkrystall. Die blaß amethystblauen Apatite sitzen auf Quarz u. Adular, ragen aber auch zum Teil in diese hinein u. sind außerordentlich flächenreich (vier der beobachteten Flächen sind überhaupt neu). Das Achsenverhältnis ergab sich zu 1 : 0,733529. Nach WALTERS Analyse liegt ein Fluorapatit vor, der ziemlich genau der Formel $[(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3]\text{CaF}$, entspricht u. D. 3,195 aufweist (Fe nur in Spuren).

P ₂ O ₅	(FeAl) ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	F	Cl	ab O = F	Summe
41,44	0,94	0,39	54,80	0,14	0,45	0,53	0,22	2,93	Sp.	1,23	100,61.

(Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 753—61. 15/12. 1906. Münster.) HAZARD.

W. Marckwald, *Über Uranerse aus Deutsch-Ostafrika*. In den Glimmerbrüchen am Westabhange des Lukwengule im Uruguru-Gebirge (Bezirk Morogoro) werden beim Spalten des Glimmers kleine, aber bisweilen auch eine Mannlast übersteigende Krystalle von *Pechblende* gefunden, welche mehr oder minder unter Pseudomorphosenbildung in ein bisher unbekanntes *Uranylcarbonat* umgewandelt sind. Die Pechblende ist sehr rein, fast die einzige Verunreinigung ist Bleioxyd, infolgedessen übersteigt die Radioaktivität die der Joachimsthaler Blende um 20%, und ist D. 8,84 hoch. Analyse 1. — Für das Uranylcarbonat wird der Name *Rutherfordin* vorgeschlagen. Dasselbe besitzt die Farbe des Uranockers, die Zus. 2, D. 4,82, dieselbe Radioaktivität wie die frische Blende. Interessant ist, daß die künstliche Darst. eines Uranylcarbonats noch nicht gelungen ist. Das Ammoniumdoppelsalz hinterläßt beim trocknen Erhitzen Uransäureanhydrid, beim Kochen der wss. Lsg. Uransäurehydrat. Das natürliche Mineral hält die CO₂ ziemlich fest, gibt bei 280° nur seine geringe Wassermenge ab, über 300° beginnt die CO₂ zu entweichen, gleichzeitig zerfällt aber die Uransäure in Uranoxydoxydul.

U ₂ O ₅	UO ₂	PbO	CaO	FeO	SiO ₂	H ₂ O	CO ₂	Gangart	Summe
87,7	—	7,5	2,1	1,0	0,3	0,5	0,2		99,3
—	83,8	1,0	1,1	0,8	—	0,7	12,1	0,8	100,3.

(Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 761—63. 15/12. 1906. Berlin.) HAZARD.

Arthur Schwantke, *Die Basalte des westlichen Nordgrönlands und das Eisen von Uifak*. Nachdem die Hypothese vom meteorischen Ursprung des Eisens von Uifak (seither wohl stets Ovifak, der Ref.) fallen gelassen war, fehlte für dessen Ursprung und Entstehung eine befriedigende Erklärung. Eine solche mußte den begleitenden Hisingerit, Magnetkies, Graphit, Spinell und Anorthit mit berücksichtigen. Durch Unters. eines großen Materials konnte Vf. feststellen, daß mit dem Auftreten des Eisens der Olivin meist verschwindet, und daß die Ausscheidung der das Eisen begleitenden Mineralien unmittelbar vor der B. der sonst auf Olivin und Eisenerz folgenden Gesteinskomponenten stattfand; daß andererseits Olivin, der mit Eisen und dessen Begleitern auftritt, älter ist, daß also die B. des Eisens u. seiner Genossen in die sonst durch Korrosion der Olivine und Ausscheidung der Eisenerze bezeichnete Phase fällt. Am Gestein von Asuk ließ sich konstatieren, daß das Eisen vor der Krystallisation der Grundmassengemengteile ausgeschieden sein muß, also wird sich auch das gediegene Eisen von Uifak mit dem Graphit, Spinell und Anorthit abgeschieden, in flüssigem Zustande aber die Ausscheidung der letzten Gesteinsgemengteile überdauert haben (Auftreten in Splätchen). Nach alledem muß

ein Reduktionsvorgang stattgefunden haben, der wahrscheinlich durch die von dem aufdringenden Basalt eingeschlossene Kohle veranlaßt wurde. Bezüglich des Hisingerits und Magnetkies stehen die abschließenden Unterss. noch aus. Aus der Reihe der Basaltgesteine kommen die grönländischen den Doleriten am nächsten, die unter den Basalten wieder am meisten mit den Diabasen verwandt sind. Nehmen wir alle Charakteristika zusammen, das Fehlen von Limburgiten, alkali-reichen Gesteinen und Olivinfelseinschlüssen, dagegen die Verb. mit Pikriten, die oft echte Diabasstruktur, die gelegentliche Übereinstimmung mit echten schwedischen Diabasen, so sind die grönländischen Gesteine eigentlich vielleicht besser Diabase zu nennen. Daß die olivinhaltigen Diabase bloß eine Untergruppe der echten olivinfreien Diabase bilden, ist, wie Vf. ausführt, vielleicht nicht aufrecht zu erhalten und dahin zu modifizieren, daß auch die älteren echten Diabase stets Olivin oder seltener einen diesen vertretenden Augit führen und die olivinfreien Gesteine die Nebenreihe bilden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 853—62. [29/11.* 1906.] Marburg.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

C. J. Van Ledden Hulsebosch, *Apparat zum Aufbewahren von und Titrieren mit Lauge*. Um völlig CO_2 -freie Titrationslange erhalten zu können, verwendet Vf. nebenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 7). Die Füllung der Flasche ge-

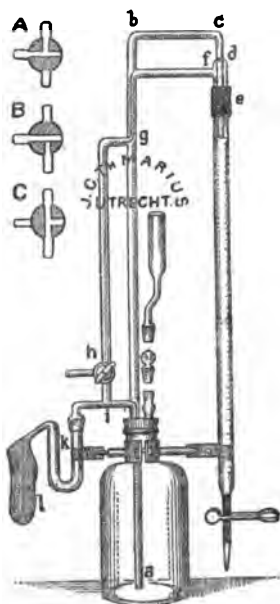


Fig. 7.

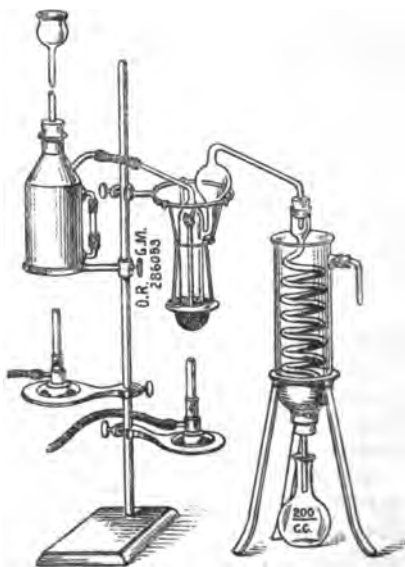


Fig. 8.

schiebt bei Stellung *B* des Hahnes *h* durch die aufgesetzte, ebenfalls abgebildete Trichterröhre. Dann wird die Trichterröhre durch den darunter gezeichneten Glasstopfen ersetzt und von dem Hahn *h* aus, ohne seine Stellung zu ändern, ein CO_2 -freies Gas, etwa Sauerstoff, durch ein Natronkalkrohr *k* nach dem Gassack *l* geblasen. Daß das Gas bei *i* den anderen Weg einschlägt, ist ausgeschlossen, weil

der ganze übrige App. verschlossen ist. Die Füllung der Bürette, die bei *e* mittels eines Schlauchstückes an dem App. befestigt ist, erfolgt bei Stellung *A* des Hahnes *h* durch Druck auf *l*. Die Fl. steigt von *a* über *b* nach *c* und fällt durch die bei *d* in das weitere Rohr eingeschmolzene Capillare in die Bürette. Die Luft aus der Bürette entweicht über *f* u. *g* nach *h*. Zum Titrieren wird der Hahn *h* in Stellung *C* gedreht. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1309—11. 15/12. 1906. Amsterdam.)

LEIMBACH.

H. Boetticher, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein*. Statt des bisher zur Best. der flüchtigen Säure im Wein verwendeten App. von WINDISCH empfiehlt Vf. folgenden App. (Fig. 8). (Zu beziehen von EHRHARDT & METZGER Nachf. Darmstadt.) Das Kochgefäß desselben besitzt eine langgestreckte zylindrische Form; dadurch wird die Wrkg. des Dampfes auf die höhere Flüssigkeitsschicht eine intensivere und, die Dest. ist in kürzerer Zeit beendet. Das Einfüllen des Weines erfolgt durch den seitlichen Tubus. Der von dem Drahtnetz umschlossene Teil des App. umschließt gerade den für die Dest. nötigen Raum von 25 cm. Zur Verhinderung des Schäumens gibt man einige Tropfen Brenn- oder Olivenöl hinzu, welches die Genauigkeit der Resultate in keiner Weise beeinträchtigt, und erhitzt anfangs, bis der A. übergegangen ist, vorsichtig und schon nach 2—3 Min. stärker; in 25—30 Min. sind die vorschriftsmäßigen 200 cm übergegangen. Eine Zersetzung der Extraktbestandteile und B. von Ameisen- und Kohlensäure findet bei der kurzen Destillationsdauer nicht statt. (Z. f. anal. Ch. 45. 755—58. Dez. 1906. Geisenheim. Hefereinsucht-Station.)

DITTRICH.

Otto Reinke und A. Wiebold, *Kohlensäurebestimmung im Bier*. Statt die CO_2 im Kaliapp. zu wägen, bestimmen Vf. dieselbe mittels des beistehenden App. (Fig. 9) volumetrisch. Aus der durch Eis gut gekühlten Flasche *B* wird nach

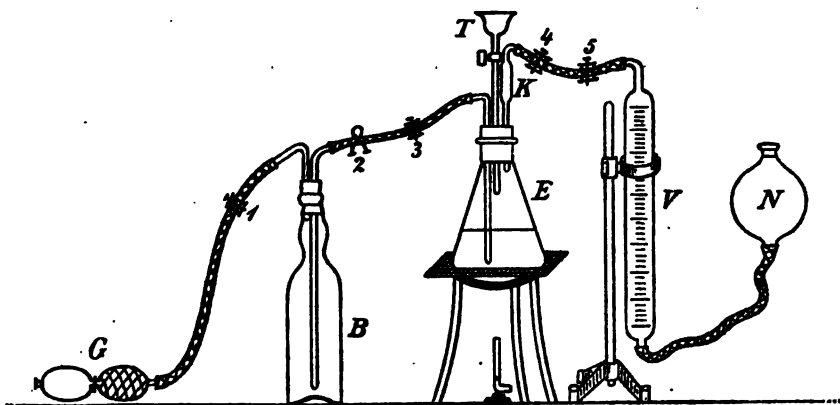


Fig. 9.

Beseitigung des Verschlusses und Aufsetzen der Armatur mittels des Gebläses *G* Bier in den gewogenen Kolben *E* bis zur Marke übergedrückt; letzterer enthält 70 g Ammoniumsulfat, welches die spätere völlige Austreibung der CO_2 begünstigt, und trägt eine rundumlaufende Marke für 140 cm Inhalt [= dem ungefähren Vol. der Lsg. von 70 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 100 cm Bier].

Da durch das Salz schon CO_2 frei wird und nach *V* übergeht, müssen, ehe *E* zur Feststellung des Gewichts des angewandten Bieres gewogen wird, die Quetsch-

hähne 3, 4 und 5 geschlossen werden. Nach Wiederöffnen von 4 und 5 wird *K* langsam erhitzt, bis die A.-Dämpfe sich in *K* zu kondensieren beginnen; dann ist alle CO₂ ausgetrieben. Diese wird in *V* über *W.*, welches mit einer 1/2 cm hohen Paraffinschicht bedeckt ist, aufgefangen und aus ihrem Volumen in der üblichen Weise die Gewichtsmenge CO₂ berechnet. Vergleichsbest. mit der gewichtsanalytischen Methode gaben gute Resultate. (Chem.-Ztg. 30. 1261—62. 19/12. 1906.)

DITTRICH.

R. Nasini und F. Anderlini, *Spektroskopische Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 561—70. — C. 1904. II. 961.) W. A. ROTH-Greifsw.

R. Nasini und F. Anderlini, *Spektroskopische Untersuchung vulkanischer Produkte nach der Bunsenschen Methode.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 557—61. — C. 1904. II. 60.) W. A. ROTH-Greifswald.

Frank T. Shutt und H. W. Charlton, *Die Volhard-Methode zur Bestimmung des Chlors in Trinkwasser.* Die gewöhnlich benutzte Methode zur Cl-Best., Titration mit AgNO₃ in Ggw. von Kaliumchromat, gibt nicht immer zuverlässige Werte, da das Ende der Titration oft nicht deutlich zu erkennen ist. In solchen Fällen ersetzt man sie zweckmäßig durch das Verf. von VOLHARD, Zurücktitrieren überschüssigen AgNO₃ mit Rhodankalium in HNO₃-Lsg. mit Ferrisalz als Indicator, das zwar ein wenig umständlicher, dafür aber genauer ist. (Transactions of the Royal Society of Canada 11. 67; Chem. News 94. 258—60. 30/11. 1906.) FRANZ.

Henry Leffmann, *Bemerkungen zu einigen neu vorgeschlagenen Reagenzien.*
1. *Fällung der HNO₃ mit Nitron* (Z. f. angew. Ch. 18. 494; C. 1905. I. 1274). Chloride, Carbonate und Sulfate stören die Rk. nicht, wohl aber Bromide, Jodide, Chlorate, Perchlorate, Ferrocyanide, Ferricyanide und Sulfocyanate. — 2. *Best. von Sulfaten* (Chem.-Ztg. 30. 721; C. 1906. II. 681). Eine volumetrische Best. von Sulfaten gründet sich auf die Unlöslichkeit des *Benzidinsulfats* und die alkalinmetrische Best. des *Benzidinchlorhydrats*. Man löst ca. 40 g des Chlorhydrats in 500 ccm *W.* und etwas HCl, füllt auf 1000 ccm auf und bestimmt den Titer der Lsg. gegen NaOH oder Ba(OH)₂. Die zu untersuchende neutrale Lsg. wird in einem 250 ccm-Gefäß auf 150 ccm verdünnt, auf dem Wasserbade erhitzt und mit einer überschüssigen, gemessenen Menge der Benzidinlsg. gefällt. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtriert u. ein aliquoter Teil des Filtrats titriert. Die Differenz der jetzt verbrauchten Menge Alkali und der zur Neutralisation der verwendeten Benzidinlsg. erforderlichen ist der gefällten H₂SO₄ äquivalent:



3. *Nachweis von Ammoniumverbb.* (Ann. Inst. Pasteur 19. 259; C. 1905. I. 1618). Das bequeme Verf. wird für klinische und sanitäre Unterss. wertvoll werden. — 4. *Fällungsmittel für Kalium* (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1186; C. 1905. I. 1737). Das amino-β-naphtholsulfosaure Kalium-1,2,6 ist wie das Fällungsmittel wenig beständig. — 5. *Probe auf Rohrzucker in Milchsucker* (Chem.-Ztg. 30. 638; C. 1906. II. 823). (Journ. Franklin Inst. 162. 371—74. Nov. [10/5.*] 1906.) FRANK.

G. Romijn, *Verwendung der alkalischen Quecksilberjodidlösung als Oxydationsmittel in der Maßanalyse.* Gegenüber der Bemerkung von E. RUPP (S. 68), daß er die Reduktion der alkal. Quecksilberjodidjodkaliumlsg. zur Vereinfachung der Zuckerbest. mit KNAPPscher u. mit SACHSscher Lsg. verwenden wolle, weist Vf. darauf hin, daß die Oxydation der auf diese Weise reduzierten Hg-Lsg. mit Jodlsg. u. die

Rückmessung des Überschusses an letzterem schon früher von ihm u. VOORTHUIS (Pharmaceutisch Weekblad 40.149; C. 1903. I. 937) angewandt worden ist, so z. B. zur Best. des Formaldehydgehalts der Luft. Zurzeit versucht Vf., die Rk. zur Best. der Hypophosphite zu benutzen, und glaubt, sie auch für viele andere Oxydationsanalysen vorteilhaft verwenden zu können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4133. 8/12. [22/11.] 1906. Hertogenbosch.)

HAHN.

F. Utz, *Über ein sehr einfaches Verfahren zur Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen*. Die vom Vf. früher (Pharm. Post 38. 491; C. 1905. II. 924) angegebene Methode zur Best. des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen ändert er heute nach inzwischen veröffentlichten Verss. von RUPP folgendermaßen ab: 5 g des Verbandstoffes bedeckt man in einem Erlenmeyerkolben mit dest. W., setzt 5 ccm 15%ig. NaOH- u. 5 ccm 10%ig. KJ-Lsg. hinzu, schüttelt durch u. fällt mit 5 ccm Formaldehydlsg. fast augenblicklich das metallische Hg aus. Nach Zusatz von 5 ccm Eg. und 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. läßt man 5 Min. stehen und titriert unter Anwendung von Stärkekleister das überschüssige Jod zurück. Jeder verbrauchte ccm Jodlsg. = 0,01355 g Quecksilberchlorid; demnach $0,01355 \times$ verbrauchte ccm Jodlsg. $\times 20$ = Prozente Quecksilberchlorid in dem untersuchten Verbandstoffe. (Pharm. Post 39. 785–86. 16/12. 1906. Würzburg. Chem. Abt. der hygien.-chem. Unters.-Station.)

LEIMBACH.

W. Kelhofer, O. Dussere, Jeanprêtre, *Untersuchungen und Beurteilung von kupfer- und schwefelhaltigen Mitteln zur Bekämpfung der Rebenkrankheiten*. Ähnlich wie für Düng- und Futtermittel Normen zur Unters. und Beurteilung aufgestellt sind, schlagen Vff. auch solche für die Kupfer- und Schwefelpräparate vor, welche zur Bekämpfung besonders der Rebenkrankheiten dienen.

In Kupfervitriol muß das Cu in etwa 1 g elektrolytisch bestimmt werden; derselbe muß mindestens 98% $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ enthalten.

In essigsäurem Kupfer, neutralem (verdet neutre) u. basischem (verdets basiques) ist Cu elektrolytisch u. Essigsäure wie bei Wein nach LANDMANN (Z. f. anal. Ch. 22. 516; C. 83. 777) durch Dest. von 1 g Substanz mit 25 ccm Wasser und 10 ccm sirnpdicker Phosphorsäure und Abdestillieren von 200 ccm zu bestimmen. Verdet neutre soll mindestens 31% Cu [= 38% $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$] enthalten und in W. vollständig l. sein; die basischen Salze sollen den garantierten Cu-Gehalt besitzen, keine anderen Salze enthalten und fein gemahlen sein.

In Schwefel (sublimiertem u. gemahlenem) geschieht die Prüfung auf Reinheit durch Glühen von 5 g in einer Platinschale. Die Best. der Feinheit erfolgt in dem CHANCELschen Sulfurimeter, welches zweckmäßig die von PORTALE angegebenen Dimensionen besitzt, bei 17,5° mit reinem, über Na destilliertem Ä. Schwefel darf nicht mehr als 2% mineralische Beimengungen enthalten, sublimierter muß eine Feinheit von 40°, gemahlener von 60° und geblasener von 70° Chancel besitzen.

In zusammengesetzten Mitteln wird Kupfer in 1 g Substanz nach Lösen in HCl nach ROSE oder in HNO_3 elektrolytisch bestimmt und vorhandene H_2SO_4 u. Essigsäure ermittelt. Gemahlener Schwefel wird nach SOXHLET durch CS_2 extrahiert; ist auch in CS_2 unl. Schwefel vorhanden, so versetzt man, wenn keine in W., A. oder Ä. unl. flüchtigen Substanzen vorhanden sind, nach DUSSERE 10 g mit verd. HCl, bis sich nichts mehr löst, filtriert den Rückstand auf einen Asbestpfropfen und wäscht diesen mit W., A. und schließlich mit Ä. aus; den den S, sowie Unlösliches (Talk, Kaolin usw.) enthaltenden Asbest wägt man nach dem Trocknen bei 100° im Platintiegel und glüht ihn; die Gewichts Differenz entspricht dem Schwefelgehalt.

Die Mittel müssen fein pulverisiert sein, beim Anrühren mit W. dürfen sie

keine Ndd. bilden, sondern müssen, wenn sie nach oben angegebenen Vorschriften zubereitet sind, mindestens 24 Stunden in der Fl. suspendiert bleiben. Brühen mit mehr als 200 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ im Hektoliter sind wegen der Gefahr der Schädigung der Pflanzen zu beanstanden. (Z. f. anal. Ch. 45. 760—65. Dez. 1906. Beschlüsse der agrik.-chem. Sektion des Schweizer Vereins analytischer Chemiker in der Versammlung vom 23. Sept. 1905 in Chur.) DITTRICH.

M. J. Stritar, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von Äthylalkohol*. Vf. schlägt vor, zur Best. kleiner Mengen von A. den A. quantitativ abzudestillieren und seine Menge im Destillat nach dem Jodidverf. (ZEISEL u. FANTO, Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 5. 729; C. 1902. I. 1424; Z. f. anal. Ch. 42. 549; C. 1903. II. 1148; Z. f. anal. Ch. 43. 401; C. 1904. II. 854) zu bestimmen. Die beste Konzentration der alkoh. Lsg. ist ungefähr 1—1½%; bei Konzentrationen über 1% müssen mindestens ⅓ abdestilliert werden, um den gesamten A. ins Destillat überzuführen. Mit der Methode läßt sich, angenommen, daß schließlich der gesamte vorhandene A. auf 25 ccm konz. würde, die Menge von 0,25 g A. mit einem Fehler von 0,5% bestimmen, selbst dann, wenn die anfängliche Konzentration 0,05% nicht erreicht. Bei 0,025 g A. ist ein Fehler von 5% nicht auszuschließen. Bei 0,05 g läßt sich eine Genauigkeit von mindestens 1% erreichen, wenn man das Destillat in einem Miniaturdestillierapparat auffängt und aus diesem 8—10 ccm direkt in das Siedekölbchen des Jodidapparates destilliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 22—29. 12/12. [25/10.] 1906. Wien. Chem. Lab. der Hochschule für Bodenkultur.) RONA.

A. L. Sullivan u. C. A. Crampton, *Das kristallinische Aussehen von Calciumtartrat als Mittel zum sicheren und scharfen Nachweis von Weinsäure oder Tartraten*. Vff. fanden, daß eine Lsg., die Weinsäure in kleinen Mengen enthält, bei der

folgenden Behandlungsweise Calciumtartrat in Form rhombischer Prismen oder Pyramiden ausscheidet. Diese Krystalle können u. Mk. bei 75—100-facher Vergrößerung leicht erkannt werden u. sind für Weinsäure charakteristisch (Fig. 10).

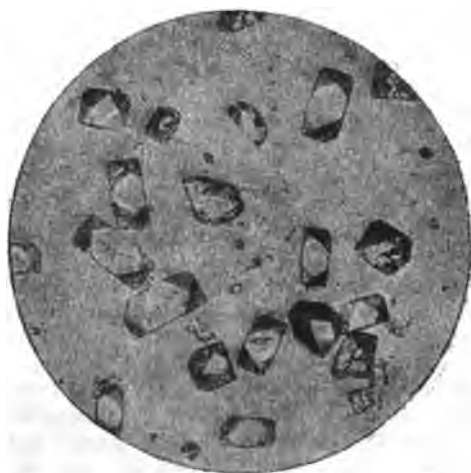


Fig. 10.

Die zu untersuchende Lsg. wird auf ein kleines Volumen eingedampft, doch darf der Gehalt der konz. Lsg. an Trockensubstanz 30% nicht übersteigen. Von *Fruchtsäften*, *Weinen*, *Obstweinen*, deren Weinsäuregehalt vermutlich nur sehr gering ist, werden 150 bis 200 ccm auf 50 ccm eingedampft. Bei trockensubstanzreichen *Fruchtsirupen* ist es ratsam, die organ. SS. durch Bleisubacetat zu fällen u. die nach der Zers. mit H_2S erhaltene konz. Lsg. der SS. zu verwenden.

Ca. 50 ccm der auf die eine oder andere Weise dargestellten Lsg. werden nach dem Abkühlen mit KOH alkal. gemacht, dann werden einige Tropfen 20%ig. Kaliumacetatlsg. und nach dem Ansäuern mit Essigsäure ca. 10 ccm 30—40%iger Chlorkaliumlsg. zugesetzt. Das Gemisch wird 1—2 Min. lang schnell geführt u. dann 12 bis 15 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei Ggw. von Weinsäure

haben sich dann am Boden des Becherglases Krystalle ausgeschieden, die u. Mk. geprüft werden. Die Größe der Krystalle variiert beträchtlich je nach der Menge der vorhandenen Weinsäure, doch sind die typischen Krystallformen immer deutlich zu erkennen; keine andere organ. S. gibt mit Calciumchlorid Krystalle von ähnlicher Form. Citronen- u. Oxalsäure geben mit CaCl_2 gleichfalls Ndd., Äpfelsäure gibt keinen Nd., doch wird bei Ggw. dieser SS. die Form der Calciumtartratkry-
stalle verändert, indem Nadeln und Platten entstehen. Die Fälle, wo Gemische von Weinsäure mit anderen SS. den Nachweis der Weinsäure erschweren, sind selten. Die An- oder Abwesenheit von Weinsäure wird dann in der folgenden Weise sichergestellt: Der Nd. wird mit 50%igem A. gewaschen u. in einer kleinen Menge HNO_3 gelöst. Aus der Lsg. wird Ca durch Soda gefällt, das Filtrat ammoniakalisch gemacht und mit einem AgNO_3 -Krystall im Reagensglase erwärmt. Die B. eines Silberspiegels zeigt die Ggw. von Weinsäure an. Die Ggw. von Alaun oder überschüssiger Mineralsäure verhindert die Fällung des Calciumtartrats. (Amer. Chem. J. 36. 419—26. Nov. 1906. U. S. Treasury Dep., Bureau of Internal Revenue.)

ALEXANDER.

Ivar Bang, *Zur Methodik der Zuckerbestimmung*. Die Methode beruht darauf, daß Cu_2O bei Ggw. von KCNS sich, falls die Lsg. keine fixen Alkalien, sondern nur Carbonate enthält, als CuCNS ausscheidet. Die Best. des übrig gebliebenen CuO geschieht durch Überführung desselben ebenfalls in Rhodanür mittels Hydroxylamin. — Die verwendete Kupferlsg. besteht aus: 12,5 g nach SOXHLET gereinigtem $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 250 g K_2CO_3 , 200 g KCNS, 50 g KHCO_3 alles im Liter. Zunächst löst man das Carbonat, Bicarbonat und Kaliumrhodanid zusammen in ca. 600 ccm W. bei 50—60°, kühlt bis ca. 30° ab und läßt das Kupfersulfat gel. in ca. 75 ccm W. langsam einfließen; die Lsg. soll nach 24 Stdn. filtriert werden. — Zur Darst. der Hydroxylaminlsg. werden 6,55 g Hydroxylaminsulfat und 200 g KCNS in W. gel. und auf 2 l aufgefüllt. — Bei der Ausführung der Zuckerbest. werden 10 ccm Zuckerlsg. mit einer 10 ccm Differenzialpipette in einem ca. 200 ccm fassenden Glaskolben eingeführt. Man läßt danach 50 ccm Kupferlsg. ($0,625 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $0,156 \text{ g Cu}$ entsprechend) einfließen und stellt den Kolben auf das Drahtnetz, erhitzt bis zum Kochen und läßt 3 Min. ruhig sieden. Dann kühlt man rasch ab und titriert mit der Hydroxylaminlsg. bis farblos. — 50 ccm der Kupferlsg. entsprechen ca. 60 mg Zucker (50 mg Dextrose = $0,1376 \text{ g Cu}$). Der Zuckergehalt kann von 0,05—3,0% variieren. Die Grenze der Methode liegt bei ca. 0,1 mg Zucker; der Grad der Exaktheit derselben ist so groß, wie bei der gravimetrischen Methode. Auch bei Best. des Zuckers im Harn ist das Verf. bequem u. genau. — Zum Schluß gibt Vf. in einer Tabelle die für jedes Milligramm Zucker zugehörigen Werte der Hydroxylaminlsg. (Biochem. Ztschr. 2. 271—90. 7/12. [6/11.] 1906. Lund. Med.-chem. Lab. d. Univ.)

ROMA.

W. Kelhofer, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung*. (Nachtrag.) Vf. ändert seine früher (Z. f. anal. Ch. 45. 88; C. 1906. I. 1189) gegebene Tabelle auf Grund von Nachprüfungen etwas ab. (Z. f. anal. Ch. 45. 745—47. Dez. 1906. Weidenswil. Chem. Abt. d. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau.)

DITTRICH.

H. Matthes u. O. Rohdich, *Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Rohfaser; Versuche mit Cellulose und Kakao*. Vf. führen aus, daß das Verf. von J. KÖNIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 1. 4; C. 98. 1. 420) nicht ohne weiteres auf alle Nahrungs- und Genußmittel übertragbar sei, und daß dasselbe nach den Beobachtungen von MATTHES u. MÜLLER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 159; C. 1906. II. 1021) bei Kakao und Schokoladewaren zu hohe Werte liefere, so daß es

nötig sei, die Kakaorohfaser mit schwach schwefelsäurehaltigem, etwa 50%,ig. A. aussukochen. Weiter machen Vff. darauf aufmerksam, daß KÖNIG einmal ein Glycerin mit einem H_2SO_4 -Gehalt von 20 g im l, das andere Mal ein solches mit 2% H_2SO_4 (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 6. 769; 12. 385; C. 1903. II. 1147; 1906. II. 1528), verwendet, daß aber die dadurch bedingten Unterschiede in den Resultaten praktisch vernachlässigt werden können. Um ein Urteil über die Brauchbarkeit der verschiedenen Verf. zu gewinnen, haben Vff. die Methoden von W. LUDWIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 153; C. 1906. II. 1021), KÖNIG, WEENDER u. MATTHES und MÜLLER auf Cellulose (verschiedene Sorten von Filtrierpapier) und mit Ausnahme des WEENDERSchen Verf. auch auf Kakaopulver angewandt und folgendes gefunden: In Bezug auf die Cellulose lieferten die Verf. von WEENDER, KÖNIG u. MATTHES und MÜLLER ziemlich das gleiche Resultat, während die Cellulose durch die Behandlung nach LUDWIG erheblich angegriffen wird. Beim Kakaopulver ergab das Verf. von KÖNIG zu hohe Werte; die Abänderung nach MATTHES und MÜLLER ist hier unbedingt notwendig. Das LUDWIGSche Verf. greift auch hier die Rohfaser stark an und liefert infolgedessen zu niedrige Werte. Bei Rohfaserbestat. ist stets das angewandte Verf. anzugeben. (Pharm. Zentr.-H. 47. 1025—28. 13/12. 1906. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Brüder, *Enzymoskopische Tabletten zur schnellen Kontrolle der pasteurisierten Milch*. Die stattgefundene Pasteurisierung der Milch gibt sich durch das Ausbleiben der DUPOUYschen Rk. — Rotfärbung durch Guajacol und H_2O_2 — zu erkennen. Vf. benutzt zur Ausführung dieser Rk. 2 Tabletten, eine Guajacoliblette — 200 Tabletten aus einem Gemisch von 10 g krystallisiertem Guajacol und 40 g Milchsucker — u. eine Natriumperborat-tablette von 0,25 g Gewicht. Man schüttelt die zerriebene Guajacoliblette mit 5 ccm W., setzt 10 ccm Milch hinzu, mischt — die Milch darf ihre Farbe nicht verändern —, trägt eine zerriebene Perborat-tablette ein u. schüttelt. Ungekochte frische Milch gibt augenblicklich eine lachsrosae bis granatrote Färbung, während pasteurisierte oder stark gekochte Milch unverändert bleibt. Alte Milch, welche die DUPOUYsche Rk. nicht mehr gibt und dadurch eine Pasteurisierung vortäuscht, wird zuvor mit 0,25 g NaHCO_3 versetzt. Die Ggw. von Konservierungsmitteln, wie Formol, Borax, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kann die Rk. nur etwas verzögern, aber nicht verhindern. Ein Zusatz von wss. Kleie- oder Mehlmaceration, welche den Zweck hat, das im Sommer zur Konservierung vorgenommene Aufkochen der Milch zu verdecken, gibt sich durch eine orangegelbe, bald in Braun übergehende Färbung zu erkennen. Frisch mit H_2O_2 versetzte Milch färbt sich bereits auf Zusatz der Guajacoliblette allein. Vor längerer Zeit mit H_2O_2 versetzte, das Konservierungsmittel aber nicht mehr enthaltende Milch (vgl. P. ADAM, J. Pharm. Chim. [6] 23. 273; C. 1906. I. 1375) wird mit Hilfe einer dritten Tablette, welche die SCHARDINGERSche Rk. hervorruft, nachgewiesen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 488—93. 1/12. 1906. Maubeuge.)

DÜSTERBEHN.

C. Beger, *Sichlers abgeändertes Milchfettbestimmungsverfahren*. Vf. prüfte die seit seiner letzten Mitteilung (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 1. 547; C. 1906. I. 286) abgeänderte Sinacidbutyrometrie und fand sie jetzt für Milch von 4—5% Fett, also Kuh- und Ziegenmilch, brauchbar, während sie bei fettreicherer oder mit Formalin konservierter Milch sehr oft wesentlich niedrigere Werte gibt; als ein vollwertiger Ersatz der Acidbutyrometrie kann daher die Sinacidbutyrometrie vorläufig noch nicht bezeichnet werden. (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 2. 541—42. Dez. 1906. Hohenheim. Egl. Württ. landw. Versuchstation.)

DITTRICH.

A. Froehner, *Butterfettbestimmung*. An Stelle der zeitraubenden SOXHLET-

schen, u. der zwar bequemen, aber, soweit bekannt geworden, nicht ganz sicheren GERBERschen Methode wendet Vf. das GOTTLIEB-RÖSEsche Verf. auf Best. des Butterfettes an, indem er die geschmolzene Butter mit verd. Ammoniak erwärmt und dadurch die Nichtfettstoffe löst, und nun mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Ä. oder Bzn., das Butterfett ausschüttelt; nach Verdampfen eines aliquoten Teiles der Fettlag. erhält man im Rückstand reines Butterfett. Zur Vermeidung des bei zahlreichen Unterss. unangenehmen, die Lippen angreifenden Ammoniaks genügt auch Erwärmen mit W., jedoch ist dann keine klare Lag. zu erhalten, und ein genaues Ablesen ist unmöglich; man muß deshalb einen blinden Vers. nebenher machen, oder man kann, wenn man die Buttermenge stets annähernd gleich nimmt, eine Konstante einsetzen. Zur Ausführung der Best. werden 0,5–1 g Butter in einem beiderseits offenen Glasrohr genau abgewogen, in dem RICHTERschen App. (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 170; C. 1901. I. 1507) später, wenn die Konstante ermittelt war, nur in einer Medizinflasche mit 10 ccm W. ausgeschmolzen, 10 ccm Ä. zugefügt und darauf mit 25 ccm Ä. und endlich mit 25 ccm Bzn. tüchtig durchgeschüttelt; ergab der blinde Vers. 68,5 ccm Gesamtvolumen, 16,2 ccm wss. Schicht, u. war die angewandte Butter m , der Rückstand von 25 ccm Ä.-Bzn.-Mischung n , so ist der prozentuale Fettgehalt = $\frac{100 \cdot n (52,3 + 2 \cdot m)}{25 \cdot m}$. In

der wss. Schicht läßt sich auch noch das Kochsalz in einem aliquoten Teile nach entsprechender Verdünnung mit AgNO_3 u. K_2CrO_4 titrieren. (Chem.-Ztg. 30. 1250 bis 1251. 15/12. 1906.)

DITTRICH,

Adolf Jolles, *Über den Nachweis der Pentosen im Harn*. In Entgegnung der Mitteilung von SACHS über den Wert der verschiedenen Farbenrkk. zum Nachweis der Pentosen (Biochem. Ztschr. 1. 383; C. 1906. II. 1527) hebt Vf. die gute Brauchbarkeit seiner Methode nochmals hervor. Um bis zu 0,05% Arabinose-, bezw. Xylosegehalt in Lösungen und Harnen mit Sicherheit nachzuweisen, empfiehlt sich die folgende Ausführung der Methode. 15 ccm Harn werden mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g Natriumacetat versetzt, in sd. Wasserbade 1 Stde., dann 2 Stdn. in k. W. stehen gelassen. Der Nd. wird über Asbest filtriert, mit ca. 3 bis 4 cm k. W. gewaschen, der Asbest samt Nd. in ein Destillierkölbchen von 50 ccm Inhalt gebracht, mit 20 ccm dest. W. und 5 ccm konz. HCl (D. 1,19) nachgespült und unter Kühlung ca. 5–6 ccm destilliert. Die Hälfte des Destillates wird mit ca. 6 ccm BIALSchem Reagens gekocht; bei einem Pentosengehalt von 0,05% entsteht deutliche Grünfärbung. — Die Probe ist nur für Pentosen charakteristisch, bei Glucuronsäure in den für den Harn in Frage kommenden Quantitäten, sowie für Hexosen ist sie negativ. (Biochem. Ztschr. 2. 243–44. 7/12. [26/10.] 1906. Wien.)

RONA.

Fritz Sachs, *Zum Nachweis der Pentosen. Erwiderung*. Bei der Anwendung der neuen Angabe von JOLLES (s. vorstehendes Ref.) gab eine 1%ig. Xylose- und Arabinoselsg. intensive Grünfärbung; im Spektrum waren beide Absorptionsstreifen deutlich sichtbar. Ebenso verhielt sich eine 1%ig. Lag. von freier Glucuronsäure. Mit 0,2%ig. Arabinose- u. Xyloselsgg. waren die Ausschläge hingegen ganz gering; die Legg. zeigten ganz wenig grünlichen Schimmer. Denselben Farbenton gab ein Lysolharn. Die Möglichkeit einer Verwechslung mit gepaarter Glucuronsäure bei der Probe ist nicht auszuschließen. (Biochem. Ztschr. 2. 245–46. 7/12. [7/11.] 1906.)

RONA.

Olof Hammarsten, *Vergleichende Untersuchungen über den Wert der Almén-schen Wismutprobe und der Worm-Müllerschen Kupferprobe bei der Untersuchung des Harns auf Zucker*. Auf Grund sorgfältiger Unterss. kann Vf. seine frühere

Ansicht, daß bei der Best. geringer Zuckermengen im Harn der ALMÉNSchen (NYLANDERSchen) Wismutprobe vor der WORM-MÜLLERSchen der Vorzug zu geben ist, entgegen den Einwänden PFLÜGERS (PFLÜGERS Arch. 105. 121; C. 1905. I. 110), im vollen Umfange aufrecht halten. Die Erfahrungen Vfs. über die WORM-MÜLLERSche Probe besagen, daß das Aussehen der Rk. — schmutzigbraune bis ziegelrote Farbe des Kupferoxyduls, gelbe oder gelbrote Färbung, braungelbe oder olivenbraun-grünliche Farbe der Lag. — je nach Beschaffenheit des Harns bei einem und demselben Zuckergehalt wechseln kann. Die Empfindlichkeit der Probe wird zu klein, wenn man nicht, wie ursprünglich vorgeschrieben, mit wesentlichen Zusätzen, sondern (wie PFLÜGER) mit einer bestimmten Menge (3 ccm) CaSO_4 -Lsg. arbeitet; dies macht die Probe aber umständlich, auch ist das Aussehen der Probe bisweilen sehr schwer zu beurteilen. — Bei der Ausführung der ALMÉNSchen Probe ist das Gemisch stets 2—5 Minuten über offener Flamme zu kochen, nicht, wie PFLÜGER 15—30 Minuten im Wasserbade zu erhitzen, da man im letzteren Falle oft positive Resultate erhält, wo bei richtiger Ausführung der Methode das Resultat ein vollständig negatives ist. — Kocht man 2—3 Minuten, so kann man mit der Wismutprobe leicht 0,1% Zucker nachweisen; bei kleineren Zuckermengen, bis zu 0,05%, hinunter, soll man 5 Minuten kochen. Typisch für die Rk. ist das Auftreten eines schwarzen oder bei Ggw. von viel Erdphosphaten fast schwarzen Phosphatelements, wenn man die Probe nach beendetem Kochen 5 Minuten ruhig stehen läßt. Beim Erhitzen im Wasserbade wird die Empfindlichkeit bedeutend vermehrt, und es können 0,03—0,02% Zucker — physiologisch vorkommende Mengen — damit nachgewiesen werden. — Mit der WORM-MÜLLERSchen Probe lassen sich in verd. oder nicht sehr konz. Harnen recht große Zuckermengen wie 0,05—0,03% nachweisen, während in konz. Harnen recht große Zuckermengen damit übersehen werden können. Der positive Ausfall beider Rkk., als Reduktionsproben, ist nicht eindeutig; beide sind in dieser Richtung etwa gleichwertig. Als Kontrollprobe ist, nicht wie PFLÜGER angibt, die Polarisationsprobe, sondern die Gärungsprobe zu empfehlen. Die Polarisationsprobe ist erst durch Kombination mit der Gärungsprobe und Best. der Drehung vor und nach der Gärung von größerem Werte, wobei aber beachtet werden muß, daß nach PFLÜGER der Harn aus der Hefe rechtsdrehende, nicht reduzierende Stoffe aufnehmen kann, eine Angabe, die Vf. bestätigen konnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 36—72. 12/12. [29/10.] 1906.) ROMA.

O. Schumm, *Die Bedeutung der Faecesuntersuchungen, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blutungen.* Etwa 4 g der Faeces verreibt man mit 30 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen A. und Ä., bringt die Masse auf ein Filter, wäscht den Filterinhalt einmal mit dem A.-Ä.-Gemisch, darauf ein- oder mehrere Male mit Ä. aus, entfernt das Filtrat, mischt den Filterinhalt auf dem Filter zweimal mit je 4 ccm Eg., gießt das Filtrat noch einmal auf das Filter zurück und läßt es von neuem durchlaufen. Einen Teil des Filtrats verdünnt man mit 2—3 Vol. Ä., setzt der Mischung $\frac{1}{2}$ Vol. W. zu, schüttelt gut durch, läßt die wss. Schicht ablaufen, wäscht die äth. Schicht nochmals mit etwas W. und versetzt sie darauf mit 10 Tropfen frisch bereiteter Guajak tinktur und 20 Tropfen ozonisierten Terpentinöls. Bei Ggw. von Blutfarbstoff entsteht innerhalb einiger Minuten eine mehr oder weniger reine Blau-, Violett- oder Grünblaufärbung. Den größeren Teil des Eg.-Auszuges beobachtet man mit dem Taschenspektroskop. Ist das Spektrum des sauren Hämatins nicht sichtbar, so übersättigt man entweder den Eg.-Auszug vorsichtig unter Kühlung mit NH_3 u. setzt einige Tropfen Hydrasinhydrat oder Schwefelammonium hinzu, bezw. man mischt den Eg.-Auszug mit dem 2—3-fachen Vol. Ä., wäscht die Fl. zweimal mit W., schüttelt die äth. Lag. mit einigen ccm NH_3 durch, trennt die wss.-ammoniakalische Schicht ab und versetzt sie mit

einigen Tropfen Hydrasinhydrat oder Schwefelammonium. Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Lsg. prüft man darauf im Spektroskop auf die Ggw. der Hämochromogenstreifen. — Liegen dünnere Stühle vor, so nimmt man eine etwas größere Menge derselben in Arbeit und verreibt sie mit der 4-fachen Menge des Ä.-A.-Gemisches. Saure Stühle werden zuvor mit mehreren Tropfen konz. Sodalsg. versetzt. — Der chemischen Unters. sollte eine sorgfältige makroskopische und mkr. Prüfung vorausgehen. (Pharm. Zeitung 51. 1042—43. 24/11. 1906. Hamburg-Eppendorf.)

DÜSTERBEHN.

A. W. Van der Haar, *Die Bestimmung des Hydrastingehaltes von Extractum Hydrastis canadensis fluidum*. Im Anschluß an die Mitteilung von G. HEYL (Apoth.-Ztg. 21. 797; C. 1906. II. 1452) bemängelt Vf. die von dem genannten Forscher gewählte Hydrastinbestimmungsmethode und behauptet, daß nur nach dem Verf. von RUSTING-SMETS (Pharm. Zentr.-H. 39. 787; 40. 365; C. 98. II. 905; 99. II. 156) genaue Resultate zu erzielen seien. Vf. wendet die RUSTING'sche Methode mit einigen Abänderungen wie folgt an. 10 g Extrakt mischt man mit 20 ccm W., dampft das Gemisch auf 10—11 g ein, setzt 1,5 ccm 12,5%ig. HCl hinzu, füllt nach dem Erkalten mit W. auf 20 g auf, gibt 0,5 g Infusorienerde hinzu, schüttelt und filtriert. 10 g des Filtrats versetzt man nacheinander mit 4 ccm 10%ig. NH_3 , 25 ccm Ä. und nach kräftigem, minutenlangem Schütteln mit 25 ccm PÄe., Kp. 50—75°. Jetzt setzt man 1,5 g Traganthpulver zu, schüttelt, gießt von der klaren Fl. rasch 40 ccm in ein gewogenes Kölbchen ab, engt die Fl. auf 10—11 g ein, stellt den Kolben verschlossen einige Stunden beiseite, gießt die Fl. vorsichtig ab, wäscht die Krystalle mit etwas PÄe. nach und trocknet sie auf dem Wasserbade. (Apoth.-Ztg. 21. 1050. 8/12. 1906. Utrecht.)

DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Die Bestimmung des Hydrastingehaltes von Extractum Hydrastis canadensis fluidum*. Vf. weist die Behauptung VAN DER HAARS (vgl. vorstehendes Ref.), daß die von ihm (Vf.) bei der Best. des Hydrastingehaltes benutzte Methode falsche Resultate liefere, zurück. Nach dem vom Vf. abgeänderten Arzneibuchverf. erhält man richtige Resultate und schön krystallisiertes Hydrastin. (Apoth.-Ztg. 21. 1060. 12/12. 1906.)

DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen*. (Narcein). Reines Narcein färbt sich mit konz. H_2SO_4 grünlichgelb, eine Färbung, die an der Luft verblaßt u. bei vorsichtigem Erhitzen alsdann in Blut- bis Braunrot übergeht. — Durch reine konz. HNO_3 wird das Narcein gelb gefärbt; durch den weiteren Zusatz von einem Tropfen 40%ig. Kalilauge wird diese Färbung verstärkt, nachdem die anfänglich auftretende Rotfärbung wieder verschwunden ist. — In 25%ig. HCl löst sich Narcein farblos auf; beim Eindunsten der Lsg. hinterbleiben glänzende, zum Teil körnige, zum Teil nadelförmige Krystalle. — Kupfersulfat reagiert mit Narcein auch nach Zusatz von HCl nicht. — Ein Gemisch von Narcein, HgCl_2 und W. reagiert nicht aufeinander; auf Zusatz von HCl zum Trockenrückstand tritt eine gelbliche Färbung ein, die beim Trocknen der M. verschwindet und auf erneuten Zusatz von HCl nicht wieder erscheint, während durch einen nunmehrigen Zusatz von einem Tropfen konz. H_2SO_4 eine tief eigelbe, an der Luft allmählich verschwindende Färbung hervorgerufen wird. — Auf Zusatz von konz. H_2SO_4 färbt sich ein Gemisch von Narcein, Quecksilberoxydulnitrat und W. sofort schwärzlich; nach 24-stünd. Stehen erscheint die Fl. gelblichrötlich. — Bringt man zu je einem Tropfen einer konz. Lsg. von BiCl_3 , SnCl_2 und SbCl_3 eine Spur Narcein, so färbt sich der BiCl_3 -Tropfen sogleich intensiv gelb, während bei den beiden anderen Tropfen eine Veränderung nicht eintritt. Setzt man zu den 3 Trockenrückständen je einen

Tropfen konz. H_2SO_4 , so färbt sich der SbCl_5 -Rückstand gelblich, der SnCl_4 -Rückstand anfangs ebenfalls gelblich, dann rötlichgrau, beim Erwärmen rötlichschwarz, während der BiCl_3 -Rückstand farblos wird. — Ein Gemisch von Narcein u. Natriumarseniat färbt sich auf Zusatz von konz. H_2SO_4 gelblich, beim Erwärmen intensiv rot. — Versetzt man Narcein mit einem Tropfen SnCl_4 -Lsg. und einigen Tropfen 40%ig. Kalilauge, läßt die M. eintrocknen und erwärmt den Rückstand, so färbt sich dieser gelblich bis gelbgrünlich, beim weiteren Erhitzen schwarzgrün. — Ein Gemisch von Narcein und Ammoniumheptamolybdat färbt sich auf wiederholten Zusatz von W. im Laufe einiger Stunden vom Rande her schwach gelblich; auf Zusatz von HCl tritt allmählich eine schwach hellblaue, auf Zusatz von konz. H_2SO_4 sofort eine tief dunkelblaue Färbung auf, während auf Zusatz von Essigsäure eine besondere Farbenrk. nicht zu bemerken ist. — Bringt man einen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Krystall zu Narceinchlorhydrat u. setzt einen Tropfen W. hinzu, so löst sich das Chromat anfangs klar auf, bald jedoch trübt sich die Fl. unter B. von Narceinchromat und umzieht sich am Rande mit einem weißlichen Saume. — Versetzt man Narcein mit einem Tropfen einer sehr konz., stark gelb gefärbten NaJ -Lsg., so umgeben sich die Narceinkryställchen zunächst mit einem blauen Rand, der sich langsam in der trübweißlichen Fl. verteilt, so daß die M. je nach der Beleuchtung bald trübweißlich, bald mattblau erscheint. Auf weiteren Zusatz von einem Tropfen konz. ZnCl_2 -Lsg. färbt sich die M. intensiv dunkelblau. — Ein Gemisch von Narcein u. gelbem Blutlaugensalz nimmt auf Zusatz von W. nach einiger Zeit eine schwach graubläuliche Färbung an. — Mit rotem Blutlaugensalz reagiert das Narcein nicht. (Pharm. Zentr.-H. 47. 1028—31. 13/12. 1048—51. 20/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

Ferdinand Jean u. C. Frabot, *Notis über die Verwendung des Formaldehyds bei der Prüfung der Gerbstoffe*. Die Vff. bestätigen die Resultate STIASNY'S (Collegium 1906. 396; C. 1906. II. 1887) u. wollen die Unters. fortsetzen, um vielleicht eine analytische Anwendung derselben aufzufinden. (Collegium 1906. 435—36. 8/12. [12/11.] 1906. Paris.) FRANZ.

Johannes Paessler u. Willy Appelius, *Chromhautpulver*. Die Vff. vergleichen in ihren Unters. die *Hautfiltermethode* u. die amerikanische *Schüttelmethode* sowohl bei Verwendung verschiedener *Hautpulver* wie auch des *Chromhautpulvers* in ihrem Wert für die Gerbmaterienanalyse. Zunächst wurden die verschiedenen Hautpulver auf ihr Verhalten gegen reine Stoffe bei der Filter- und Schüttelmethode untersucht. Mit Milchsäure angesäuertes Hautpulver absorbiert Tannin nicht sehr stark, Rohrzucker und Traubenzucker gar nicht, wohl aber Dextrin, was indessen nicht durch den Säuregehalt des Hautpulvers bedingt ist. Die Verss. mit Gallussäure konnten bei der Filtermethode nicht zu Ende geführt werden, da das Hautpulver zu stark schwellte. Schwach chromiertes Hautpulver hat bei der Filtermethode eine bessere Absorptionsfähigkeit gegen Tannin, schwellte nicht zu stark mit Gallussäure und nahm weder Zucker, noch Dextrin auf, so daß es den Vorzug vor dem gewöhnlichen angesäuerten Hautpulver verdient. Das stark chromierte Hautpulver verhält sich fast wie das schwach chromierte. Die amerikanische Methode gibt bei denselben reinen Materialien sowohl für angesäuerte gewöhnliche wie auch für chromierte Hautpulver bei Zucker und Dextrin wesentlich höhere Werte als 100%, für den Rückstand, so daß man schließen muß, daß wesentliche Mengen Hautsubstanz in Lsg. gehen, was bei der Filtermethode nur innerhalb enger Grenzen eintritt.

Verwendet man nun die verschiedenen Hautpulver nach beiden Verff. bei der Gerbstoffanalyse, so erhält man bei der Filtermethode übereinstimmende Werte, während die amerikanische wohl zu hohe Zahlen für die Nichtgerbstoffe ergibt, was

auf einer durch Anwesenheit gewisser organ. Substanzen bedingten Erhöhung der Löslichkeit der Hautsubstanz zu beruhen scheint. Da nun aber diese zu hohen Zahlen nicht genügend untereinander übereinstimmen, so ist schon aus diesem Grunde die Filtermethode vorzuziehen. — Die Prüfung der *Rührmethode* (Collegium 1906. 293; C. 1906. II. 1023) mit stark chromiertem Hautpulver gibt zum Teil übereinstimmende Werte mit der Filtermethode mit schwach chromiertem Pulver für Löslichkeit der Hautsubstanz und Nichtgerbstoffe, zum Teil auch beträchtlich höhere Werte. Es liegt aber noch kein Grund vor, sie an die Stelle der Filtermethode mit schwach chromiertem Hautpulver zu setzen. (Collegium 1906. 412 bis 415. 24/11. 417—22. 1/12. 425—34. 8/12. 1906.) FRANZ.

Rowland A. Karp, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Leder*. Zur Best. der „scheinbaren“ D., bezogen auf das Volumen des Leders inkl. der inneren Lufträume, füllt man eine Stöpselflasche mit breitem, gekrümmtem Rand und von passender Größe völlig mit Quecksilber und taucht dann ein 2—3 g schweres und ca. 7 cm langes Stück des Leders in dasselbe. Beim Aufsetzen des Stöpsels sammelt sich das vom Leder verdrängte Quecksilber in dem Rand der Flasche, dessen Gewicht, durch 13,56 geteilt, das scheinbare Volumen des Leders ergibt. Das wahre Volumen des Leders bestimmt man durch Eintauchen des getrockneten Stückes in Petroleum, das sich in einer in 0,1 ccm geteilten Röhre befindet; nach $\frac{1}{4}$ —1 Stde. hört das Aufsteigen der Luftblasen auf, und nun gibt die Volumenszunahme die gesuchte Zahl. Ein anderes bequemerer Verf. ist das folgende: Man läßt die getrockneten und gewogenen Lederstücke 24 Stdn. lang in Petroleum liegen und bestimmt nach dem Abwischen die durch Eindringen des Öles in die Poren des Leders hervorgerufene Gewichtszunahme. Aus dieser und der D. des Öles, sowie dem scheinbaren Volumen des Leders läßt sich die wahre D. des Leders berechnen. (Collegium 1906. 422—24. 1/12. [15/10. 15/11.] 1906.) FRANZ.

Technische Chemie.

A. Fraenkel, *Elektrolytischer Sauerstoff*. Um der durch die Explosion einer Sauerstoffflasche im Technikum zu Winterthur (vgl. BOSSHARD und HAUPTL, Z. f. angew. Ch. 18. 1531; C. 1905. II. 1294) begründeten Scheu vor der Verwendung von technischem elektrolytischen O entgegenzutreten, teilt Vf. die genaue Analyse einer Probe mit, welche von dem Sauerstoff- und Wasserstoffwerk Luzern bezogen wurde. Sie war frei von CO₂ und bestand im Mittel aus 96,94% O, 0,84% N und 2,22% H, während die untere Explosionsgrenze eines Gemisches von O und H erst bei 6,4 Vol.-% H liegt, und die Entzündbarkeit über 5,8 Vol.-% H beginnt. Bei sorgfältiger und genau überwachter Herstellung ist demnach eine Explosivität des elektrolytischen O nicht zu befürchten. — Die Ansicht, daß der Elektrolytsauerstoff infolge seines H-Gehaltes bei Inhalationen toxische Wrkgg. ausübe, ist nach den Unterss. von REGNAULT u. REISSET (LIEBIGS Ann. 73. 92) u. a. unsutreffend. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 16. 160—61. Dez. 1906. Wien. K. K. Gewerbemuseum. Sekt. f. chem. Gewerbe.) HAHN.

H. Schreiß, *Ammoniaksodaindustrie*. Bericht über Fortschritte u. Neuerungen, sowie Neugründungen. (Chem.-Ztg. 30. 1099—1100. 7/11. 1906. Bremen.) BLOCH.

A. Klein, *Zellstofffabrikation*. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1905—1906. (Chem.-Ztg. 30. 1259—61. 19/12. [22/11*.] 1906. Bericht f. d. 2. Hauptvers. des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker in Berlin-Lipto-Rosenberg.) HAHN.

Franz Erban, *Die Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Baumwolle.* Als Verunreinigungen der meist zum Nitrieren verwendeten Baumwollabfälle (kommen außer den schon in der Faser vorhandenen Nichtcellulosekörpern (Spaltungs- und Zersetzungsprodd. des Protoplasmas, Wachs der Cuticula etc.) noch Staub, Schweiß und Schmutz, ferner Fettstoffe, Mineralöle und Metallstaub von den Maschinen in Betracht. Die fettigen und wachsartigen Bestandteile erschweren das Benetzen mit der S.; die oxydablen Stoffe veranlassen schädliche Nebenrkk., die Metalle können beim Nitrieren und im fertigen Prod. durch Kontaktwrg. Zersetzungsprozesse einleiten. Die Reinigung erfolgt durch Kochen mit 1–2% ig. NaOH unter Druck. Das Netzen der Faser durch die Lauge läßt sich durch Zus. von ca. 2% Türkisch-rotöl oder Ricinusseife befördern. Bei stark durch Mineralöle verunreinigter Faser wirkt das mit Wasser mischbare *Tetrapol* (aus Monopoleiseife und CCl_4) sehr günstig. Verschiedene Koch- und Trockenapparate sind im Original beschrieben und zum Teil abgebildet. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1. 433–37. 1/12. 1906. Wien. Techn. Hochschule.)

BLOCH.

M. Nierenstein, *Über das gerbende Vermögen der Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Phenolen, Oxy-carbonsäuren und Gerbstoffen (Oxytannocarbonsäuren).* Durch die Mitteilung KAUSCHKE (Collegium 1906. 361; O. 1906. II. 1787) sieht sich Vf. veranlaßt, auf seine früheren Arbeiten (Collegium 1905. 221; C. 1905. II. 659) hinzuweisen und gleichseitig deren Fortsetzung anzukündigen. (Collegium 1906. 434–35. 8/12. [11/11.] 1906. Liverpool. Inst. of Commerce. Research in the Tropics. Univ.)

FRANZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSEL.

Kl. 12^a. Nr. 179515 vom 15/4. 1905. [4/12. 1906].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld, Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck. Das Verf. zur Darst. von Formiaten aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzalkali in groben Stücken und ohne Beimischung von Verteilungstoffen zur Verwendung gelangt u. während der Einw. des Kohlenoxyds durch ein Rührwerk bewegt wird. Zur Ausführung des Verf. genügt es, daß man das Ätzalkali des Handels in größere Stücke zerschlägt und sie mit dem Feuchtigkeitsgehalt, den sie besitzen, etwa bis 4%, in den Reaktionsapp. bringt und das Kohlenoxydgas unter Druck bei einer Anfangstemperatur von 100–120° (im Heizkörper gemessen) auf die Stücke einwirken läßt. Die Stücke werden durch ein geeignetes Rührwerk in Umdrehung versetzt, worauf die B. von Formiaten unter Wärmeentw. sofort eintritt. Das an den Oberflächen der Ätzalkalistücke gebildete Formiat fällt ab, so daß das Gas stets von neuem auf die von dem Formiat befreiten Ätzalkalistücke zur Einw. gelangen kann. Nachdem etwa $\frac{1}{2}$ des angewendeten Ätzalkalis umgewandelt sind, setzt man etwas W. (etwa 2% des angewendeten Ätznatrons) hinzu, um die bereits staubförmig gewordene M. zusammensuballen und so die bis dahin noch nicht vollständig umgesetzten Ätznatronstücke freizulegen.

Kl. 12^a. Nr. 179564 vom 18/1. 1905. [13/12. 1906].

Halvor Breda, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels

für *Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen*. Das Verf. bezweckt, die bei der alkal. Wäsche verschiedener, insbesondere russischer Petroleumsorten aus dem Petroleum gewonnenen *Naphthensäuren*, welche bisher nur als ein sehr übelriechendes Prod. gewonnen werden konnten, so zu behandeln, daß sie ein brauchbares Fettsäurerohmaterial darstellen. Das Verf. besteht darin, daß die aus den alkal. Reinigungslaugen ausgeschiedenen SS. mit Oxydationsmitteln behandelt werden; insbesondere mit Kaliumpermanganat. Eine Temperaturerhöhung u. höhere Konzentration fördert die Reinigung. Die so vorbehandelten Naphthensäuren können dann destilliert werden, und zwar mit Wasserdampf oder im Vakuum; mit direkter Beheizung ohne Vakuum destilliert, sind die Prodd. infolge Zersetzung wesentlich schlechter. Die auf diese Weise gereinigten Naphthensäuren haben ihren penetranten Geruch verloren und eignen sich nunmehr zur Herst. der verschiedensten techn. Prodd. Sie können für sich oder in Verb. mit anderen Fettsäuren, Triglyceriden, Wachsarten u. Harzen zur Seifenfabrikation, zur Fabrikation von Putzmitteln, Schmiermitteln, Einfettungsmitteln u. s. w. benutzt werden. Der völlig geruchlose Destillationsrückstand kann ebenfalls als *Fettsäurerohmaterial* dienen, für solche Zwecke, wo die Verwendung dunkler Fettsäuren möglich ist.

Kl. 12. Nr. 179589 vom 30/7. 1899. [13/12. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure*. Es wurde gefunden, daß die Oxydation von *o-Nitrotoluol* in der Seitenkette mittels Braunstein u. Schwefelsäure sehr leicht verläuft und sowohl zu *o-Nitrobenzaldehyd* als auch, selbst bei einem Überschuß von *o-Nitrotoluol*, zur *Carbonsäure* führt, wenn man bei einer über 100° liegenden Temperatur, vorseitig in geschlossenen Gefäßen arbeitet. Man hat es hierbei durch Abänderung der Konzentration der angewendeten Schwefelsäure vollkommen in der Hand, entweder *o-Nitrobenzaldehyd* oder *o-Nitrobenzoesäure* als Hauptprod. zu erhalten; bei Anwendung schwächerer (etwa 30—45° Bé.) entsteht vorwiegend erstere, mit stärkerer 8. (etwa 45—60° Bé.) vorwiegend letztere Verb.

Kl. 13. Nr. 179590 vom 25/10. 1904. [11/12. 1906].

Ernst Robert Louis Blumer, Zwickau i. S., *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Stärke und der Cellulose mit Formaldehyd*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks unmittelbarer Gewinnung von *Formaldehydverb.* der *Stärke* u. *Cellulose* in fester Form auf *Stärke*, *Cellulose*, *stärke- und cellulosehaltige Körper* Formaldehyd bei Ggw. derart verd. wss. Alkalien, daß diese eine lösende Wirkung nicht ausüben, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt und nach beendigter Einw. die Alkalien u. den überschüssigen Formaldehyd, gegebenenfalls nach erfolgter Neutralisierung, durch Waschen mit W. entfernt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von Kartoffel-, Reisstärke, *lösliche Stärke* (wobei Natronlauge von 1° Bé. verwendet wird), sowie von *Cellulose* verschiedener Form. Die *Formalinstärke* aus l. Stärke löst sich in k. Natronlauge von 1—2° Bé. klar auf; bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sich langsam Formaldehyd ab. Die *Formalinstärken* sind als Desinfektionsmittel, sowie in der Pharmasie und in der Textilindustrie verwendbar; die *Formalincellulose* soll ebenfalls in der Textilindustrie verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 179933 vom 30/9. 1902. [22/12. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben*. Das Verfahren zur Darstellung von *Indoxyl* u. Derivaten desselben aus *Phenylglycin* und seinen Homologen ist dadurch

gekennzeichnet, daß man diese Verb. mit vollkommen oder nahezu wasserfreiem Ätskali oder Mischungen desselben mit wasserfreiem Ätsnatron bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium-, Strontium- oder Bariumoxyd auf Temperaturen von über 220° erhitzt. Es wird besonders dann eine günstige Wrkg. erzielt, wenn zugleich mit dem ganz oder nahezu wasserfreien Alkali noch ein Erdalkali, z. B. fein gepulverter Ätskalk, verwendet wird. Es gelingt so, die Ausbeuten an *Indigo* auf über 80 und selbst 90%, der Theorie zu steigern. Als für die Ringschließung zu verwendendes Alkali ist ein molekulares Gemisch von Kali und Natron wegen seines verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkts vorzugsweise geeignet. Die Entwässerung des *Ätskalis* wird entweder nach dem Verf. des Patents 82876 bewirkt oder für Kali-Natrongemische in der Art, daß man das Kali, besw. das Gemisch beider Ätsalkalien mit der zur Bindung des darin noch vorhandenen Wassers gerade erforderlichen Menge Natrium, Natriumoxyd, Natriumamid oder eines anderen wasserzersetzenden Stoffes zusammenschmilzt, welche Substanzen nach erfolgter Entwässerung natürlich nicht mehr als solche vorhanden sind. Eine nahezu vollkommene Entwässerung kann schließlich auch durch ein alkalisches Erdoxyd selbst vorgenommen werden, indem man zunächst das Alkali mit dem Kalk etc. zusammenschmilzt; es ist aber dann dafür Sorge zu tragen, daß eine größere Menge Kalk verwendet wird, als der Theorie nach erforderlich ist. Man wird in diesem Falle der Schmelze zweckmäßig schon von vornherein noch diejenige weitere Menge von Kalk etc.zusetzen, welche für die beabsichtigte kombinierte Anwendung von wasserfreiem, besw. nahezu wasserfreiem Alkali und Erdalkalioxyd erforderlich ist.

Kl. 43a. Nr. 175936 vom 16/5. 1905. [8/10. 1906].

Joseph Schiele, St. Josse-ten-Noode bei Brüssel. *Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Eisen unter vorhergehender elektrolytischer Dekapierung mittels konzentrierter Salpeter-Salzsäure oder eines freien Chlor ergebenden Elektrolyten.* Um Gegenstände aus Gußeisen, Schmiedeeisen und Stahl auf elektrolytischem Wege mit einem festanhaltenden Metallüberzug, namentlich aus Gold und Silber zu versehen, werden dieselben zunächst elektrolytisch in einem Salpetersäure-Salzsäuregemisch von 10–20° B_é. Dichte dekapiert, wodurch eine rasche Blankbeizung der Metallfläche und eine hochgradige Porosität derselben erzielt wird. Hierauf wird auf den so vorbereiteten Eisengegenständen der Metallniederschlag (Gold, Silber) aus einem an Metallsalzen armen oder von solchem ganz freien Elektrolyten unter Benutzung eines starken Stromes und von Anoden aus Kohle, besw. aus dem Metallniederschlag ergebenden Stoffen erzeugt.

Kl. 53i. Nr. 175333 vom 11/12. 1903. [3/10. 1906].

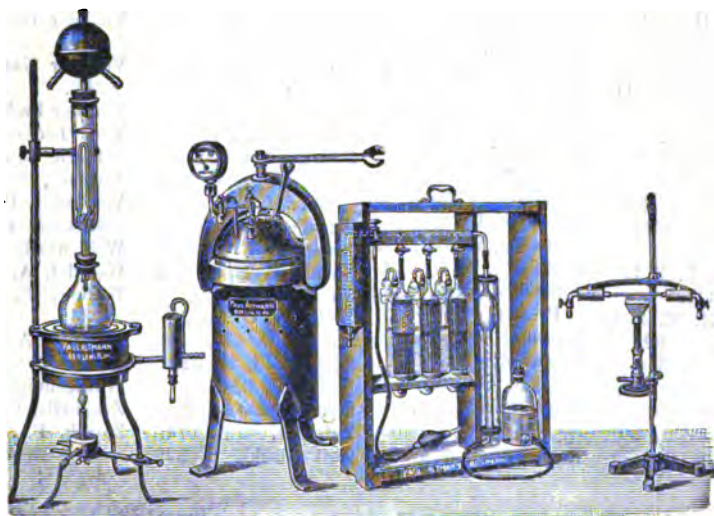
Vasile Dumitriu, Bukarest, Rumänien, *Verfahren zur Darstellung eines als Nahrungsmittel dienenden Kleberproduktes.* Zur Darst. eines haltbaren Prod. aus Weizenkleber wird letzterer mit konz. Salpetersäure, besw. Salpetersäure-Schwefelsäure bei 40° nicht übersteigenden Temperaturen behandelt. Das so erhaltene Prod. kann dann noch durch Behandlung mit Alkalien oder Alkalisalzen in eine I. Form übergeführt werden. Zwecks Reinigung kann der mit S. behandelte Kleber vor der Löslichmachung in Natriumcarbonat gelöst und aus dieser Lsg. durch Zusatz einer S., z. B. Salpetersäure, gefällt werden. Das neue Prod. verbindet sich mit Metallen; die Silberverb. besitzt eine gelbe, die Kupferverb., eine grüne Farbe. Diese Körper sind im W. fast unl., dagegen ll. in Ammoniak oder Alkalihydraten.

Paul Altmann

Lützen-Strasse 47. Berlin NW., Lützen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[88]

== **Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.** ==

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Ein- u. Kühlmaschinen
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompressoren u. -Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Verwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

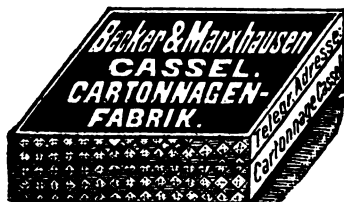
Einrichtung kompletter Fabriken

Liefern seit 88 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäss nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemässer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]



[154]

**Braunstein bis 95%,
Flussspat, Witherit**
und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,**

Arnstadt i. Th. [184]

- Klein, A. 381.
 Knorr, L. 352. 353.
 Körner, Th. 317.
 Kohn, E. 364.
 Kurnakow, N. 325.
 Kunesow, A. 325.
 Lacroix, H. 352.
 Lang, G. 360.
 Law, H. D. 339. 340.
 Lebedeff, F. A. 323.
 Lees, F. H. 352.
 Leffmann, H. 372.
 Lehmann, O. 338.
 Lemoult, P. 337.
 v. Lendenfeld, H. 341.
 Lens, W. 317.
 Lépine, R. 367.
 Levene, P. A. 354.
 Levi, M. G. 322.
 Lewkowitsch, J. 330.
 Lönnqvist, B. 359.
 Lückner, E. 368.
 Mo Master, L. 321.
 Maitland 321.
 Malcolm, H. W. 320.
 Malyschew, B. 325.
 Mandel, J. A. 354.
 Marekwald, W. 369.
 Matthes, H. 375.
 Meisenheimer, J. 362.
 Menschutkin, B. 329.
 Menschutkin sen., N. 334.
 Meyer, H. 349.
 Michaelis, L. 320. 356.
 Migliorini, E. 322.
 Moir, J. 344.
 Moodie, A. M. 338.
 Mühlhausen, G. 343.
 Müller, A. 366.
 Müller, C. 350.
 Nabokich, A. J. 323.
 Nasini, R. 323. 372.
 Nierenstein, M. 382.
 v. Ostromislensky, I. 334.
 Ott de Vries, J. J. 366.
 Paal, C. 333.
 Padoa, M. 348.
 Paemler, J. 380.
 Pannerts, F. 318.
 Patterson, W. H. 321.
 Perkin jr., W. H. 343.
 Petrenko-Kritschenko, P. 331.
 Piccinini, G. 335.
 Pinoussohn, L. 320.
 Poreher, Ch. 367.
 Price, Th. S. 331.
 Quenda 333.
 Reichard, C. 379.
 Reinke, O. 371.
 Reverdin, F. 342.
 Rivkind, L. 356.
 Rodella, A. 364.
 Rohdich, O. 375.
 Romijn, G. 372.
 Rona, P. 356.
 Sachs, Fritz 377.
 Schade, H. 362.
 Schiele, J. 384.
 Schittenhelm, A. 358.
 Schjerring, H. 356.
 Schmid, J. 358.
 Schmidlin, J. 345.
 Schmits, E. 351.
 Scholz, M. 354.
 Schreib, H. 381.
 Schumm, O. 378.
 Schumow-Sieber, N.O. 361.
 Schwantke, A. 369.
 Semmler, F. W. 344.
 Shepherd, E. S. 327.
 Shutt, F. T. 372.
 Silvén, V. O. 361.
 Stadnikow, G. 342.
 Stansbie, J. H. 324.
 Stollé, R. 354.
 Stritar, M. J. 374.
 Sullivan, A. L. 374.
 Sustschinski, P. 326.
 Swarts, F. 334.
 Taber, W. C. 324.
 Teichert, K. 363.
 Tichomirov, W. 356.
 Travers, M. W. 320.
 Tschelinszew, W. 331.
 Tutin, F. 352.
 Twiss, D. F. 331.
 Ullmann, F. 346.
 Usher, F. L. 320.
 Uts, F. 373.
 Van der Haar, A. W. 379.
 Van der Harst, J. C. 368.
 Van der Leek, J. 364.
 Van Ledden Hulseeboosh, C. J. 370.
 Voghers, M. 322.
 Vorländer, D. 340.
 Wedekind, E. 334.
 Weidenkaff, E. 333.
 Weindel, A. 354.
 Werner, E. A. 331. 334.
 Wiebold, A. 371.
 Windaus, A. 339.
 Wohlgemuth, J. 358.
 Zenghelia, C. 317.
 Zernik, F. 368.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

17. Januar 1907.

- 12o. P. 17182. Aceton, Verfahren zur Darstellung von — durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base. Société Pagès Camus et Cie., Paris. 26/4. 1905.
 12q. M. 80600. Aminoäther primärer Alkohole, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 14/9. 1906.
 22b. B. 38246. Farbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/10. 1904.
 22b. B. 42851. Rote Küpenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/4. 1906.
 23e. K. 27229. Seife, Verfahren zur Herstellung von eiweißhaltiger —. Dr. Friedr. August Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz. 21/4. 1904.
 55b. E. 11764. Sulfitzellulose, Verfahren zur Herstellung von — aus Holz. Rudolf Eichmann, Arnau i. B. 30/5. 1906.

21. Januar 1907.

- 5d. P. 16499. Kalisalzendungen, Verfahren zur Beseitigung der — durch Behandlung mit Kalk und Verwendung der erhaltenen Masse zum Bergeversatz. Carl Plock, Berlin und Dr. H. Mehner, Friedenan. 7/10. 1904.
 8m. A. 13151. Färben von Haaren, Verfahren zum —; Zus. s. Pat. 178295. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 4/5. 1906.
 12i. B. 42261. Salpetersäure, Apparat zur Gewinnung von — durch Verbrennung eines aus

Klasse:

- Stickstoff, Sauerstoff und Brennstoff bestehenden Gemisches. Oscar Heinrich Ulrich Brünler, Leipzig-Gohlis und Georg Heinrich Kettler, Oesternburg bei Oldenburg. 16/2. 1906.
 12i. C. 13798. Wasserstoffsuperoxyd, Verfahren zur Darstellung von —. Consortium für elektrochem. Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 15/7. 1906.
 12k. B. 42858. Ammoniak, Verfahren zur Darstellung von — aus Erdalkalicyaniden mittels Wassers bzw. Wasserdampfes bei höherer Temperatur. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/4. 1906.
 12o. B. 43016. Camphen, Verfahren zur Darstellung von — aus Pinenchlorhydrat. Basler Chemische Fabrik, Basel. 3/5. 1906.
 12o. L. 21824. Acetylzellulose, Verfahren zur Gewinnung fester — aus Lösungen, insbesondere aus flüssigen Acetylierungsgemischen. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 27/11. 1906.
 22b. B. 37540 u. B. 38774. Farbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. s. Pat. 173609. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23/6. 1904 und 17/12. 1904.
 39b. C. 14369 und C. 14368. Plastisches Produkt, Verfahren zur Herstellung eines —. Dr. H. Cathelineau u. A. Fleury, Paris. 18/2. 1906 und 15/2. 1906.
 40a. S. 20680. Zinkische Erze und Hütten erzeugnisse, Verfahren zum Verblasen von — zwecks Austreibens der darin enthaltenen flüchtigen metallischen Stoffe, insbesondere des Zinks, und Gewinnung derselben in Form oxydischer Verbindungen. R. Seiffert, Beuthen, O.-S. 30/1. 1905.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. E. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Fuchs (K.), Wirkungsradius der Molekularkräfte 385.
Chapman (D. L.), Theorie der Valenz von Barlow und Pope 385.
Fuchs (K.), Van der Waalsche Formel 385.
Müller (A.), Kolloidchemie 385.
Rohland, Koagulation der Kolloidstoffe 385.
Hostelet (G.), Diffusion bei den Vorgängen an der Elektrode 385.
Krüger (F.), Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen 386.
Carroll (Ch. G.), Ionengeschwindigkeit und -hydratation 386.
Lorenz (R.) u. Ruckstuhl (W.), Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschm. Salzpaars 387.
Alefeld (F.), Neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung 387.
Urban (G.), Elemente, die die Phosphorescenz der Mineralien hervorrufen 389.
Schniederjost (J.), Spektrum des elektr. Hochspannungslichtbogens in der Luft 389.

Anorganische Chemie.

- Van Laer (H.), Diastatische Katalyse von H_2O , 389.
Ewell (A. W.), Leitfähigkeit der Luft in einem starken elektr. Felde; Siemensscher Ozonerzeuger 390.
Coste (M.), Elektr. Leitfähigkeit des Se 390.
Ruff (O.), Graf, Heller und Knoch, Antimonpentafluorid 391.
Hoffmann (J.), Darst. von Borsulfid aus Manganborid 392.
Kemp (B.), Darst. kolloidaler Kieselsäure 392.
Jordis (E.) und Ludewig (W.), Kolloidale Kieselsäure 392.
Moody (S. E.), Hydrolyse von Ammoniumsalzen bei Ggw. von Jodiden u. Jodaten 393.
Burger (A.), Verh. des Cr gegen H_2SO_4 , 393.
Binet du Jassonneix, Redukt. von Cr_2O_3 durch Bor 394.
Jost (F.), Violette u. grünes Chromchlorid 395.
Malfitano (G.), u. Michel (L.), Kryoskopie von kolloid. Lsgg. des Ferrihydrochlorids 395.
Schmidt (H. W.), Zerfall von Radium A, B und C 395.

- Lohmeyer (J.), Bandenspektren von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 396.
 Rösch (J.), Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen und des Bariumfluorids 396.
 Van Dijk (G.), Elektrochem. Äquivalent des Ag 397.
 Müller (E.) u. Spitzer (F.), Entwässerung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Elektroosmose 397.
 Jegunow (M.), Diffusion von CuSO_4 -Lsgg. in Gelatine 397.
 Schmidt (F. W.), Kolloidales weißes Zinnoxysulfid 397.
 Friedheim (C.) und Keller (F.), Kobaltmolybdate 398.
 Gain (G.), Darst. des Hypovanadinsäurehydrats 398.
 Svedberg (T.), Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen 399.

Organische Chemie.

- Le Bas (G.), Beziehung zwischen den Atomvolumina von Verbb. an ihren Schmelzpunkten und Wertigkeiten 399.
 Ssidorenko (K.), Einw. von HNO_3 auf Isobutylen 399.
 Auger (V.), Esterifizierung von As_2O_3 durch Alkohole und Phenol 400.
 Konowalow (M.), Nitrierung von gesätt. Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen 400.
 Sommelet (M.), Äther des Glykolsäurenitrils 400.
 Gauthier (D.), Darst. der Oxynitrile ROCH_2CN 400.
 Simon (L. J.) und Chavanne (G.), Einw. der Aldehydreaktionen auf den Glyoxylsäureäthylester 401.
 Meyer (H.), Disubstituierte Acetessig- und Malonsäureester 401.
 Ekbohm (A.), Einw. von Reduktionsmitteln auf Cholsäure 402.
 Kutscher (F.), Novain 403.
 Veley (V. H.), Affinitätskonstanten der Amino-carbon- und Aminosulfosäuren, bestimmt mit Hilfe von Methylorange 403.
 Lemoult (P.), Carbylamine und Nitrile 403.
 Ciamician (G.) u. Silber (P.), Redukt. des Nitrobenzols durch aliph. Alkohole im Licht 403.
 Brandt (K.), Schwefelammonium und die Sulfide des Na als partielle Reduktionsmittel für arom. Dinitro- und Polynitroverbb. 404.
 Uschakow (A.), Einw. von H_2O_2 auf Diphenylamin in schwefelsaurer Lsg. 406.
 Perkin jr. (W. H.), Weizmann (C.), Smith (H. L.), Creeth (N. A.), Haworth (W. N.), Naylor (J.) u. Harding (V. J.), Derivate d. Brenzcatechins, Pyrogallols, Benzopheons und den natürlichen Farbstoffen verwandten Substanzen 406.
 Issoglio (G.), Derivate des Benzoylacetons 408.
 Kailan (A.), Veresterung der Aminobenzoesäuren durch alkoholische HCl 409.

- Johnston (J.), Affinitätskonstanten der Methyl-derivate der p-Aminobenzoesäure und des Glycins 410.
 Cumming (A. Ch.), Affinitätskonstanten der Methyl-derivate von o- und m-Aminobenzoesäure 410.
 Walker (J.), Affinitätskonstanten methylierter Aminosäuren 410.
 Chablay (E.), Umwandlung des Zimtalkohols in Phenylpropylen und Phenylpropylalkohol durch Metallammoniumverbb. 410.
 Luginin (W.) u. Kablukow (I.), Bei der Addition von Br an ungesätt. Verbb. freierw. Wärmemenge 410.
 Sudborough (J. J.) u. Thomas (J.), Addit. von Br an Zimtsäure und deren Ester 411.
 Kirbach (H.), Allmähliche Hydrolyse des Pferdeoxyhämoglobins 411.
 Piccinini (G.), N-Methyl- α -oxy- β -tetrahydro-lutidincarbonsäure 411. 412.

Physiologische Chemie.

- Scott (F. H.), Festlegen von P in Zellen 413.
 Mendel (L. B.) u. Bradley (H. C.), Physiologie der Mollusken 413.
 Gulewitsch (W.), Identität des Ignotins mit dem Carnosin 413.
 Foà (C.), Elektrometr. Messung der Rk. organischer Fl. 414.
 Plimmer (R. H. A.), Lactase im tierischen Darm; Anpassung des Darmes an Lactose 414.
 Klein (A.), Bakteriengehalt von Faeces 414.
 Hamill (J. M.), Menschlicher Chylus 415.
 Leathes (J. B.), Ausscheidung der Harnsäure bei Tag und Nacht 415.
 London (E. S.), Pylorusfistelhund; Gastrolipase 415.
 Moscati (G.), Verh. der in den Organismus eingeführten Stärkelösung, Ablagerung der Stärke und Umwandlung in Glykogen 415.
 Willcock (E. G.) und Hopkins (F. G.), Einfluß einer Aminosäure auf den Stoffwechsel. Wirkung einer Tryptophanbeigabe zu einer Nahrung, in der Zein der N-haltige Bestandteil ist 416.
 Meltzer (S. J.) und Auer (J.), Wrkg. des Ergotins auf Magen und Darm 416.

Gärungschemie und Bakteriologie.

- Rodella (A.), Caseingärungen 416.
 Ehrlich (F.), Hefegärung 417.
 Pringsheim (H.), Einfl. der Konstit. der Stickstoffnahrung auf die Gärfähigkeit der Hefe 417.
 Ehrlich (F.), Fuselölbildung der Hefe 418.
 Kunz (R.), Bei der alkohol. Hefegärung entstehende Bernsteinsäure als Spaltungsprod. des Zuckers 418.
 Kühl (H.), Bakteriolog. Unters. von Kaffeesorten 419.
 Gruber (Th.), Identifizierung des Bacillus mesentericus ruber 419.
 Kobert (K.), Antisept. Wrkg. v. ätherischen Ölen und deren Bestandteilen 419.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Weisenberg (G.), Formaldehydesinfektion mit Autan 420.
Huhs (E.), Desinfektion von Ess- u. Trinkgeschirr 420.
Wagner, Fettgehalt von Eselinmilch 420.
Haller (A.) u. Yonssoufian, Alkoholyse der Cocosbutter 420.
v. Freudenreich (E.) und Jensen (O.), Propionsäuregärung im Emmentalerkäse 421.
Sprinkmeyer (H.) u. Fürstenberg (A.), Pfeffer, Zimt, Piment, Nelken 421.
Stecher (R.), Dörrobst 421.

Analytische Chemie.

- Schloesser (W.) u. Grimm (C.), Messung von Titrier- etc. -Flüssigkeiten mit Meßgeräten 422.
Gréhan (N.), Umwandlung des Endimeters in einen Grismometer. Nachweis und Best. von CH_4 und CO 422.
Jannasch (P.) und Heilmann (E.), Metalltrennungen im getrockneten HCl -Strome 423.
Schlicht (A.), Phosphormolybdänsäure als Reagens auf K 424.
Bertrand (G.) u. Javillier (M.), Fällung des Zinks 424.
Alvares (E. P.), In der Analyse verwendbare Rk. der Kobaltsalze 424.
Orlow (N.), Rkk. des HgJ_2 424.
Lavalle (F. P.), Traubenzuckerbest. mit stark alkal. Fehlingsocher Lsg. 425.
Dégoul, Analyse der mit Öl gekochten Farben und Gemälde 425.
Ditthorn (F.) u. Gildemeister (E.), Anreicherungsverfahren für den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser bei der Fällung mit Eisenoxychlorid 425.
Hinrichsen (F. W.) und Kedesdy (E.), Unters. von Eisengallustinten 426.

Technische Chemie.

- Christ (G.) & Co., Säulen-Destillierapp., bez. zur Gewinnung von dest. W. 426.
Schweikert (H.), Reinigung von W. mittels $\text{Fe}(\text{OH})_3$; Herst. einer Lösung von kolloid. Eisenhydroxyd ohne Dialyse 427.
Beckurts (H.) und Blasius (R.), Braunschweiger Rieselfelder 427.
Meyer (Th.), Fabrikation von HCl u. Sulfat 428.
Jurisch (K. W.), Ammoniaksoaindustrie 428.
Kochs (E.), Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades tonerdehaltiger Silicate 428.
Carlson (F.) und Carlson (O.), Darst. von Kalkstickstoff 429.
Outerbridge (A. E.), Metallurgie 429.
Lewkowitsch (J.), Chrysalidenöl 430.
Spiegel (L.), Bedeutung des F. v. Paraffin und dessen Mischungen mit hochschmelz. Stoffen 430.
Gräfe (E.), Mischungen von Paraffin mit hochschmelz. Stoffen 430.

Patente.

- Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Erzeug. echter Färbungen mit Indanthrenfarbstoffen 430*.
Hörens (O.), Abkühlung von Gasen 431*.
Diamond (B.), Regelung des Minderdruckes in Destilliergefäßen 431*.
Gesellschaft der Tentelewschen chem. Fabrik, Darst. von SO_2 nach dem Kontaktverf. 431*.
Atmospheric-Products Co., Elektr. Gewinn. von N-O-Verbb. 432*.
Feld (W.), Gewinn. von NH_4NO_3 432*.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Darst. von NH_3 durch dunkle, elektr. Entlad. 433*.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Darst. von Chromsäure 433*.
Traube (W.), Darst. von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren 433*.
Lederer (L.), Darst. von acetylierten Nitrocellulosen 433*.
Fritzsche (F.) & Co., Darst. von Isoeugenol aus Eugenolalkali 434*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure 434*.
Merck (E.), Darst. von Derivaten des Berberins 435*.
Lillienfeld (L.), Darst. von Indoxyl und Homologen 435*.
Kalle & Co., Darst. von kolloidal. Ag_2O oder HgO enthaltenden Substanzen 436*.
Cassella (L.) & Co., Darst. von Aminoaryl-derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthotriazin-7-sulfosäure 436*.
Kalle & Co., Darst. von 1,2-Diazooxyd-naphthalinsulfosäuren 437*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. von Indophenol 437*.
Clemm (A.), Darst. von Chlor unter gleichzeit. Gewinn. von citratlöslichem Phosphat 437*.
Levin (L.), Beseitigung der bei der Zellstofffabrikation etc. auftretenden üblen Gerüche 438*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Dreifarbenphotographien 438*.
Neue photographische Gesellschaft, Darst. von Druckformen und Bildern in durch zersetztes Chromat härtbaren Schichten, durch Kontakt mit aus Metallen bestehenden, durch Belichtung entstandenen Bildern 438*.
Grünebaum & Scheuer, Platinbrenner 439*.
Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Gewinnung von Dinitroglycerin 439*.
Roburfabrik Witten a. d. Ruhr, Darst. von Sprengstoffen 439*.
Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Darst. von Knallquecksilberzünsätsen 439*.

Jeroch (W.) u. Deutsche Ferrit-Zementgesellschaft m. b. H., Darst. von chlorfreiem Magnesiazement aus Magnesia, $MgSO_4$, oder Sulfaten schwächerer Basen 439*.
 Clauss (F.) u. Lewisson (L.), Verhütung der Entstehung explosionsfähiger Gasgemische beim Aufbewahren feuergefährlicher Fl. 440*.

Deterling (A.), Verhinderung des Ansatzes von festem Kesselstein 440*.

Dünkelberg (F. W.), Vorrichtung zur Reinigung von W. 440*.

Mauritz (Th.), Verf. und Vorrichtung zum Entwässern von Rübenschnitteln 440*.

Namenregister.

- | | | | |
|---|--|--|---|
| Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 437. | Farbw. vom. Meister Lucius & Brüning 438. | Kailan, A. 409. | Plimmer, R. H. A. 414. |
| Alefeld, F. 387. | Feld, W. 432. | Kalle & Co. 436. 437. | Pringsheim, H. 417. |
| Alvarez, E. P. 424. | Foß, C. 414. | Keady, E. 426. | Roburfabrik Witten a. d. Ruhr 439. |
| Atmospheric-Products Co. 432. | v. Freudenreich, E. 421. | Keller, F. 398. | Rodella, A. 416. |
| Auer, J. 416. | Friedheim, C. 398. | Kempe, B. 392. | Rösch, J. 396. |
| Auger, V. 400. | Fritzsch, F. & Co. 434. | Kirbach, H. 411. | Rohland 385. |
| Badische Anilin- und Soda-Fabrik 430. | Fuchs, K. 385. | Klein, A. 414. | Ruckstuhl, W. 387. |
| Beckurts, H. 427. | Fürstenberg, A. 421. | Knoch 391. | Ruff, O. 391. |
| Bertrand, G. 424. | Gain, G. 398. | Kobert, K. 419. | Schlicht, A. 424. |
| Binet du Jassonneix 394. | Gauthier, D. 400. | Kochs, E. 428. | Schloesser, W. 422. |
| Blasius, R. 427. | Gesellschaft der Teutelewschen chemisch. Fabrik 431. | Konowalow, M. 400. | Schmidt, F. W. 397. |
| Bradley, H. C. 413. | Gildemeister, E. 425. | Krüger, F. 386. | Schmidt, H. W. 395. |
| Brand, K. 404. | Graf 391. | Kühl, H. 419. | Schniederjost, J. 389. |
| Burger, A. 393. | Graafe, E. 430. | Kuns, R. 418. | Schweikert, H. 427. |
| Carlson, F. 429. | Gréhan, N. 422. | Kutscher, F. 403. | Scott, F. H. 413. |
| Carlson, O. 429. | Grimm, C. 422. | Lavalle, F. P. 425. | Silber, P. 403. |
| Carroll, Ch. G. 386. | Grünebaum & Schener 439. | Leathes, J. B. 415. | Simon, L. J. 401. |
| Cassella, L. & Co. 436. | Gruber, Th. 419. | Le Bas, G. 399. | Smith, H. L. 407. |
| Chablay, E. 410. | Gulewitsch, Wl. 413. | Lederer, L. 433. | Sommelet, M. 400. |
| Chapman, D. L. 385. | Haller, A. 420. | Lemoult, P. 403. | Spiegel, L. 430. |
| Chavanne, G. 401. | Hamill, J. M. 415. | Levin, L. 438. | Spitzer, F. 397. |
| Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 433. | Harding, V. J. 408. | Lewissow, L. 440. | Sprinkmeyer, H. 421. |
| Christ, C. & Co. 426. | Haworth, W. N. 408. | Lewkowitsch, J. 430. | Saidorenko, K. 399. |
| Ciamician, G. 403. | Heimann, E. 423. | Lillienfeld, L. 435. | Stecher, R. 421. |
| Clauss, F. 440. | Heller 391. | Lohmeyer, J. 396. | Sudborough, J. J. 411. |
| Clemm, A. 437. | Hinrichsen, F. W. 426. | London, E. S. 415. | Svedberg, T. 399. |
| Coste, M. 390. | Hörenz, O. 431. | Lorenz, R. 387. | Thomas, J. 411. |
| Creeth, N. A. 407. | Hoffmann, J. 392. | Ludewig, W. 393. | Traube, W. 433. |
| Cumming, A. Ch. 410. | Hopkins, F. G. 416. | Luginin, W. 410. | Urbain, G. 389. |
| Dégoul 425. | Hostelet, G. 385. | Malfitano, G. 395. | Uschakow, A. 406. |
| Deterling, A. 440. | Hubs, E. 420. | Mauritz, Th. 440. | Van Dijk, G. 397. |
| Deutsche Ferrit-Zementgesellschaft 439. | Issoglio, G. 408. | Meltzer, S. J. 416. | Van Laer, H. 389. |
| Diamand, B. 431. | Jannasch, P. 423. | Mendel, L. B. 413. | Veley, V. H. 403. |
| Ditthorn, F. 425. | Javillier, M. 424. | Merck, E. 435. | Wagner 420. |
| Dünkelberg, F. W. 440. | Jegunow, M. 397. | Meyer, H. 401. | Walker, J. 410. |
| Ehrlich, F. 417. 418. | Jensen, O. 421. | Meyer, Th. 428. | Weizmann, C. 406. |
| Ekbom, A. 402. | Johnston, J. 410. | Michel, L. 395. | Wesenberg, G. 420. |
| Ewell, A. W. 390. | Jordis, E. 392. | Moody, S. E. 393. | Westdeutsche Thomasphosphatwerke 433. |
| Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 434. | Jost, F. 395. | Moscati, G. 415. | Westfäl. - Anhaltische Sprengstoff - A. - G. 439. |
| | Jurisch, K. W. 428. | Müller, A. 385. | Willcock, E. G. 416. |
| | Kablukow, J. 410. | Müller, E. 397. | Yousoufian 420. |
| | | Naylor, J. 408. | Zentralstelle f. wissenschaftl. - technische Unters. 439. |
| | | Neue photographische Gesellschaft 438. | |
| | | Orlow, N. 424. | |
| | | Outerbridge, A. E. 429. | |
| | | Perkin jr., W. H. 406. | |
| | | Piccinini, G. 411. 412. | |

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

24. Januar 1907.

121. H. 87740. Calciumcarbid, Verfahren zur Herstellung von kalkfreiem —. Herman Lewis Hartenstein, Constantine, Mich., V. St. A. 30/4. 1906.
121. W. 26742. Salpetersäure, Verfahren zur Konzentration von — mittels wasserblindender Salze; Zus. z. Anm. B. 41731. Dr. Richard Wolfenstein, Berlin und Dr. ing. Oskar Boeters, Charlottenburg. 24/11. 1906.
120. C. 14875. Campher, Verfahren zur direkten Herstellung von — aus Pinenchlorhydrat und -bromhydrat. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 16/2. 1906.
120. K. 31352. Calciumfluorid, Verfahren zur Darstellung von löslichen Verbindungen des — mit den löslichen Laktaten des Antimons, Aluminiums, Chroms, Titans, Zinns, Zinks und anderer Metalle. Knab & Lindenhayn, Grünroda bei Niederstrießig i. S. 13/2. 1906.
- 22 p. F. 21847. Alkaloide der Morphingruppe, Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten aus den —. Dr. Martin Freund, Frankfurt a. M. 2/6. 1906.
- 13 p. K. 23894. Arsensaures Eisen, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, — in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bleibich a. Rh. 16/6. 1902.
- 12 q. S. 23770. Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin. 4/12. 1906.
- 28 e. C. 12902. Seife gegen Bleivergiftung, Verfahren zur Herstellung einer —. Chemische Werke G. m. b. H. (vorm. Dr. C. Zerbe), Freiburg i. B. 18/7. 1904.
- 29 b. H. 87766. Kupferoxydammoniakzelluloselösung, Verfahren zur Herstellung einer für die Gewinnung von Kunstseide u. dgl. geeigneten —. Hansauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Hanau. 2/6. 1906.
- 29 b. K. 30825. Kunstfäden, Verfahren zur Herstellung von —. Kunstfäden-Gesellschaft m. b. H., Jülich. 4/12. 1906.
- 40 c. T. 11135. Kupfer, Verfahren zur Regenerierung

Klasse:

- des Elektrolyten bei der elektrolytischen Gewinnung von — aus alten Bronzen. Adolphe Jean Marie Thiriot, Bourges, u. Louis Auguste Mage dit Nonguler, Verdun, Frankr. 3/4. 1906. 23. Januar 1907.
- 6 b. B. 7996. Hefe, Verfahren zur Herstellung von — und zum Vergären von Brennerreimaltschen mit Milchsäure und einer flüchtigen Fettsäure. Nitrit-Fabrik, Akt.-Ges., Köpenick bei Berlin. 22/7. 1906.
- 12 h. B. 42357. Gasreaktionen, Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu —; Zus. z. Anm. B. 40800. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/2. 1906.
120. G. 22459. Campher, Verfahren zur Darstellung von — durch Oxydation von Isoborneol; Zus. z. Anm. G. 22079. Gesellschaft für chemische Industrie Basel, Basel. 27/1. 1906.
120. S. 21498. Acetylenetrachlorid, Verfahren zur Herstellung eines neutral bleibenden Präparats aus —. Salabergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt bei Staßfurt. 18/8. 1906.
- 12 q. C. 14844. α -Naphthylamin, Verfahren zur Darstellung von reinem —. Chemische Fabriken vorm. Weller-ter-Meer, Uerdingen a. Rh. 1/8. 1906.
- 22 d. J. 8760. Schwefelfarbstoff, Verfahren zur Herstellung eines schwarzen —. Gustav Eduard Junius, Hagen i. W. 7/11. 1906.
- 22 d. J. 8812. Schwefelfarbstoff, Verfahren zur Herstellung eines schwarzen —; Zus. z. Anm. J. 8760. Gustav Eduard Junius, Hagen i. W. 5/12. 1906.
- 29 b. L. 22175. Kupferoxydammoniak, Verfahren zur Herstellung von —, das zur Gewinnung künstlicher Seide bestimmt ist. Albert Lecoeur, Rouen. 8/2. 1906.
- 80 h. R. 22366. Kawawurzelextrakte, Verfahren zur Herstellung mit Sandelholzöl und mit Copaiba-balsam klar mischbarer —. J. D. Riedel, A.-G., Berlin. 23/2. 1906.
- 30 h. S. 22464. Lecithin, Verfahren zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch bereitetem —. „Siccoco“, med.-chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin. 16/8. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger, in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studierende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen
von

D. Djakonow und W. Lermantoff.

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 30 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, daß die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

flüssiger und gasförmiger Massen im Großbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

Preis 3 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, daß diese mit der denkbar größten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

Nicht bloß die chemische Industrie wird hieraus zur Herstellung ihrer Fabrikate den größten Nutzen ziehen, auch vom sanitären Standpunkt wird die Broschüre freudigst zu begrüßen sein, indem der Verfasser mit richtigem Blick die Mängel erkannt und beseitigt hat, welche bisher einer zufriedenstellenden Reinigung der Fabrikwässer und der städtischen Abwässer (auch Bergwerks-Gewässer) anhafteten. Das Nähere besagt die Schrift, indem sie die Anwendungen der Methode durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Nur soviel sei hervorgehoben, daß Freysoldt obenan die Notwendigkeit stellt, daß die zweckdienlichste Behandlung der Wässer nur die sein kann, bei welcher zur Vermeidung des bisherigen Hauptübels »die Anstauung und Ansammlung großer Massen« wegfallen und daher die Reinigung der Abwässer ebenso schnell erfolgen muß, wie ihr Zufluß geschieht. Mit glücklichem Griff gibt dazu der Verfasser Vorschläge und Mittel, indem er die in den Wässern selbst vorhandenen Naturkräfte dienstbar macht.

Wie chemische Fabriken in der Anwendung der Freysoldt'schen Methode ein verbilligendes Mittel ihres Verfahrens zu begrüßen haben, so auch Salinen und Zuckerfabriken etc. ein billiges Eindunstungsmittel ihrer Soolen und Säfte — und die Städte? — sie werden (wie viele gewerbliche Anlagen) es dem Verfasser Dank wissen, daß er ihnen Bahnen zeigt, durch deren Verfolgung sie nicht mehr gezwungen sind, schädliche Stoffe in die Flüsse zu leiten und diese zu verseuchen — Stoffe, die wertvoll genug sind, daß ihre Gewinnung den Städten ebenso zu einer Einnahme-Quelle verhilft, wie ihre Ableitung bisher eine Ausgabe-Quelle war. — Die Aufsichtsbehörden werden eine Handhabe mehr empfangen, diese Verunreinigungen von öffentlichen Gewässern fern zu halten.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 6.

6. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Karl Fuchs, *Über den Wirkungsradius der Molekularkräfte*. Der Quotient aus der Oberflächenspannung und der Verdampfungswärme einer Fl. bestimmt annähernd den Radius der Anziehungssphäre des Moleküls der Fl. Man erhält so Zahlen, die im Verhältnis zur Größe des Moleküls auffallend klein sind. (Ann. der Physik [4] 21. 825—31. 27/11. [31/8.] 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

David Leonard Chapman, *Eine Schwierigkeit in der Theorie der Valenz von W. Barlow u. W. J. Pope*. Es wird gezeigt, daß die Theorie von BARLOW u. POPE (S. 2), zum mindesten in ihrer bisher veröffentlichten Form unschlüssig ist, da man aus ihren Annahmen verschiedene Resultate ableiten kann. Die Einzelheiten sind im Ref. nicht wiederzugeben. (Proceedings Chem. Soc. 22. 320—21. [20/12.* 1906.]) SACKUR.

Karl Fuchs, *Über die Van der Waalsche Formel*. Die VAN DER WAALSSche Formel wird vielfach unrichtig aufgefaßt. Sie ist von Haus aus nur qualitativ, orientierend. Die VAN DER WAALSSchen Erwägungen werden kurz skizziert. Die Gase haben einen zweiten kritischen Punkt (der spontanen Kondensation). Über dem Aggregatzustand sagt die Formel nichts aus, nur über die Volumina. Man kann die Erwägungen auch für die Annahme veränderlicher Moleküle entwickeln, doch hatte die Entwicklung keinen praktischen Wert. Über den Lauf der Dichtigkeitskurve in der Übergangsregion zwischen gesättigtem Dampf und Fl. sagt die Formel nichts aus; Vf. baut sie aus und folgert, daß die Auflockerung der Oberflächenhaut der Fl. bis in große Tiefen geht, während die Verdichtung des Dampfes nicht weit hinauf reicht. Beide Erscheinungen sind experimentell verifiziert. (Ann. der Physik [4] 21. 814—24. 27/11. [31/8.] 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Müller, *Einiges über die Leistungen der Kolloidchemie*. Vf. bespricht die Entw. der theoretischen Ansichten über den Zustand der gelösten und der sogenannten Kolloide, die Theorie einiger technischer Prozesse (z. B. Färben, Gerben) und die technische Verwendung von Kolloiden, weist auf die Änderung mancher Auffassung in der reinen Chemie (Oxydhydrate des Fe etc.; Goldpurpur) und auf einige Nutzanwendungen in der analytischen Chemie hin. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1. 38—43. Aug. [Juli] 1906. Freiberg i. S.) GROSCHUFF.

Rehland, *Über die Koagulation der Kolloidstoffe*. Vf. bespricht zusammenfassend die Koagulation der Kolloide u. ihre Wirkungen, soweit sie technisch von Bedeutung sind. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 77—80. Sept. 1906.) GROSCHUFF.

G. Hostelet, *Die Rolle der Diffusion bei den Vorgängen an der Elektrode*. Vf. benutzt bei seinen Versn. die übliche Methode zur Best. von Zersetzungsspannungen.

In gesättigter Na_2CO_3 -Lsg. erhielt er bei kleiner Kathode (Pt) und großer mit O₂ beladener Anode einen Knickpunkt bei etwa 1,08 Volt, der um so schärfer wird, je längere Zeit nach Einschaltung der Spannung mit der Ablesung der Stromstärke gewartet wird. Bei kleiner Anode u. großer Kathode erhielt er zwei viel weniger scharf ausgeprägte Richtungsänderungen, die der Zers. der OH' -Ionen (1,70 Volt) und CO_3'' -Ionen (2,10 Volt) (HOSTELET, Z. f. Elektroch. 11. 895; C. 1906. I. 207) entsprechen. Wird dagegen die Kathode mit H₂ beladen, so tritt, sowohl in Na_2CO_3 , wie in KOH, ein Sinken der Stromstärke oberhalb 1,08 Volt, der Abscheidungs-spannung für O''-Ionen, ein. Die Ursache hiervon ist wahrscheinlich eine Verarmung der Lsg. an O''-Ionen.

Weitere Verss., die mit einer Hilfselektrode zur Messung der Einzelspannungen von Anode u. Kathode ausgeführt wurden, bestätigen die Bedeutung der Diffusion für die elektromotorischen Vorgänge an den Elektroden, wie dies auch von NERNST und BRUNNER betont wurde (Z. f. physik. Ch. 47. 52; C. 1904. I. 853). Auf die Einzelheiten der Verss., die sich größtenteils mit der B. von *Percarbonaten* aus *Carbonaten* beschäftigen, kann im Referat nicht eingegangen werden. (Journal de Chimie Physique 4. 507—27. 31/12. [Nov.] 1906. Brüssel.) SACKUR.

F. Krüger, *Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen*. Die Analogie zwischen Polarisationskapazität und Kondensationskapazität führt zu der Frage, ob man eine Polarisationszelle zu oszillatorischer Ladung und Entladung bringen kann. Vf. behandelt die Frage theoretisch und praktisch. — Wenn die Polarisation überwiegend in Konzentrationsänderungen an der Elektrode besteht, wie bei mittleren Konzentrationen der Zellenlsg., ist der Lade- und Entladestrom aperiodisch. Ein sich ihm superponierender, oszillatorischer Strom klingt so schnell ab, daß er sich der Beobachtung entzieht. Tritt die Diffusion bei geringer Ionenkonzentration zurück, so ist die Entladung bei geringer Widerstandsämpfung oszillatorisch. Überwiegt der Einfluß der Doppelschichtenkapazität über den der Diffusionskapazität, so ist die Entladung bei kleiner Selbstinduktion oszillatorisch. — Vf. nimmt die Entladungskurven polarisierter Zellen mit dem HELMHOLTZschen Pendelunterbrecher auf und bestätigt seine theoretischen Deduktionen. Hg-Elektroden in n. Na_2S -Lsgg., die mit HgS gesättigt sind, zeigen bei zunehmender Selbstinduktion den Übergang der aperiodischen Entladung in die oszillatorische sehr deutlich. Pt-Elektroden in n. HCl und in 30 proz. H_2SO_4 zeigen das Oszillieren noch besser (bis 50000 Polwechseln pro Sekunde). Für Pt- und Pd-Elektroden erhält man den gleichen Wert für die Kapazität pro qcm., was für die Theorie der elektrischen Doppelschichten spricht. Setzt man zu der die Pt-Elektrode umspielenden maximalleitenden H_2SO_4 wachsende Mengen eines Reduktionsmittels, so wird der Einfluß der Diffusion verstärkt, und die Entladung geht allmählich in eine aperiodische über; ebenso läßt sich der oben erwähnte Einfluß der Selbstinduktion auf die Entladungsform zeigen. Pd-Elektroden, deren eine Seite in die zu untersuchende Lsg. taucht, geben eine aperiodische Entladung, wenn die andere durch ein kräftiges Reduktionsmittel stark mit Wasserstoff bedaden ist, eine oszillatorische Entladung, wenn dieser Seite durch ein Reduktions-, bezw. Oxydationsmittel ein mittleres elektrolytisches Potential zwischen dem der Wasserstoff- u. der Sauerstoffelektrode erteilt wird. — Vf. wendet seine Anschauungen auf die Physiologie der Nervenreizung an. (Ann. der Physik [4] 21. 701—55. 27/11. [7/9.] 1906. Göttingen. Institut für physikalische Chemie.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Charles G. Carroll, *Ionengeschwindigkeit und Ionenhydratation*. (I. Mitteilung.) Daß eine Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit u. der Viskosität des Lösungsmittels besteht, ist seit langem bekannt. Für Alkohole und eine große Anzahl organischer Lösungsmittel haben JONES und CARROLL und WALDEN in

bekannter Bezeichnungsweise das Gesetz: $\mu_{\infty} \cdot \eta = \text{konst.}$ gefunden (Amer. Chem. J. 32. 521; C. 1905. I. 578; Z. f. physik. Ch. 55. 207; C. 1906. I. 1520). Für W. und Methylalkohol gilt nun, wie der Vf. zeigt, das Gesetz: die Beweglichkeit eines Ions ist direkt proportional seiner Wertigkeit, der Quadratwurzel seines Ionen-(Atom-)volumens, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und umgekehrt proportional der Viskosität des Lösungsmittels. Diese Beziehung wird an einer größeren Zahl von Ionen für W. u. Methylalkohol geprüft. Der Zahlenwert für die Proportionalitätskonstante ist im Mittel für Kationen $220 \cdot 10^{-6}$, für Anionen $297 \cdot 10^{-6}$, die Konstanz ist ziemlich gut; dasselbe Resultat ergibt eine Prüfung der Leitfähigkeitswerte, die ja die Summe der beiden Beweglichkeiten für Kation und Anion sind. Dieses Gesetz läßt sich theoretisch ableiten aus der Annahme, daß die Ionen gleichförmig geladene Kugeln sind, umgeben mit einer Hülle des Lösungsmittels, deren Dicke groß gegen den eigentlichen Radius des Atoms ist. Wenn dieser letztere nicht bei der Rechnung zu vernachlässigen ist, so müssen Abweichungen von dem einfachen Gesetz eintreten, und dies ist auch für Ionen mit großem Atomvolumen beobachtet worden. (Amer. Chem. J. 36. 594–99. Dezbr. [Juli] 1906. Chem. Lab. Univ. of Arcansas.) SACKUR.

Richard Lorenz und W. Ruckstuhl, *Untersuchung über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaars*. Zur quantitativen Best. der Komplexmengen in geschm. Elektrolyten, deren Existenz LORENZ und FAUSTI wahrscheinlich gemacht hatten, mußten die Vf. ihre Vers. feiner gestalten. Als Elektrolyt dienten Gemische von $PbCl_2$ und KCl , deren Schmelzdiagramm kürzlich von den Vf. bestimmt worden war (Z. f. anorg. Ch. 51. 71; C. 1906. II. 1758). Bei den jetzigen Vers. wurden vor allem die Fehler in Rechnung gezogen, die durch Imprägnierung der Tondiaphragmen u. der Elektrodenkohlen einerseits, und die durch Verdampfen während der Elektrolyse andererseits entstehen. Beide wirken sich entgegen, aber die Imprägnierung erreicht ein Maximum, die Verdampfung erfolgt während der ganzen Versuchsdauer. Die bei den Überführungsmessungen erhaltenen Resultate sind nicht ganz eindeutig. Aber es läßt sich aus dem Ausdruck Bleiverlust: ausgeschiedene Menge Pb die Schlußfolgerung ziehen, daß die Komplexbildung für Pb in der Richtung auf reines $PbCl_2$ abnimmt, in der Richtung KCl zunimmt. In reinem $PbCl_2$ ist also im wesentlichen die gewöhnliche Dissoziation Pb^{++} , Cl^- u. Cl^- , in den verd. Legg. von $PbCl_2$ und KCl finden sich die beständigsten Komplexe. (Z. f. anorg. Ch. 52. 41–47. 3/1. 1907. [30/10. 1906.] Zürich. Lab. f. phys. Chem. u. Elektroch. am eidg. Polytechn.) MEUSSER.

F. Alefeld, *Eine neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung* (vgl. S. 208). Die früheren Beobachtungen, daß Lichtwirkung die *Krystallisations- und Sublimationsrichtung* beeinflusst (vgl. besonders RAIKOW, Chem.-Ztg. 26. 1030; C. 1902. II. 1392), dürften sich nach den Vers. des Vfs. wohl durch Temperaturdifferenzen erklären lassen (vgl. auch SCHAUM, Sitzgaber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturw. Marburg 9. 131. 1901). Der Vf. glaubt, bei den im folgenden (u. genauer im Original) beschriebenen Vers. zum ersten Male das *Hervorrufen einer Bewegung, Diffusion, durch Licht* einwandfrei nachgewiesen und zur Erzeugung von Lichtkopien benutzt zu haben.

Das neue Reproduktionsverf. ist folgendes: Legg. gewisser Verbb., die beim Erhitzen eine stark gefärbte Asche hinterlassen, werden in dünner, gleichmäßiger Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen u. nach dem Trocknen unter einem Negativ exponiert. Wird darauf die Platte vorsichtig erhitzt, so sieht man in einem bestimmten Moment, wenn die noch vorhanden gewesenen Reste der Lösungsmittel beinahe völlig verdunstet sind, das positive Bild scharf plastisch hervortreten. Die

den Lichtern des Negativs entsprechenden Stellen, also die Positivschatten, sind erhaben, die den Schatten des Negativs entsprechenden, also die Positivlichter, sind vertieft. Es ist augenscheinlich an den belichtet gewesenen Stellen jetzt mehr von der aufgetragenen Verb., an den nicht belichtet gewesenen weniger davon vorhanden, als vor dem Belichten. Erhitzt man dann weiter, bis alle organische Substanz verbrannt ist, so stellt die rückständige Asche das genaue Positiv des angewendeten Negativs vor.

Die einzige Erklärung für die Entstehung dieses Bildes, die vom Vf. auch experimentell begründet wurde, ist, daß unter dem Einfluß des Lichtes die in den aufgetragenen Legg. enthaltenen gel. Körper von den nicht vom Licht getroffenen nach den belichteten Stellen wandern, so daß sie sich mit der Dauer der Belichtung immer mehr unter den Negativlichtern anhäufen, während die Negativschatten immer mehr davon frei werden. Einzige Bedingung zu dieser Diffusion scheint zu sein, daß die Leg. den wandernden Verb. eine gewisse Bewegungsfreiheit gestattet. Letztere ist, bei bestimmten Legg. wenigstens, auch dann noch vorhanden, wenn die dünn auf eine Platte aufgetragene Lösungsschicht scheinbar ganz eingetrocknet ist. Dieser Umstand gestattet, ein Negativ dicht u. fest auf die lichtempfindliche Schicht aufzupressen, so daß die Erzeugung einer scharfen Kopie möglich wird. Diese „mechanische“ Lichtempfindlichkeit ist nicht nur auf Verb. weniger Metalle, wie Ag etc., beschränkt, sondern vielleicht allgemein verbreitet; bisher gaben alle geprüften Legg. diese Rk. auf Licht. Blaues Licht wirkt am stärksten, rotes am schwächsten.

Als Unterlagen für die lichtempfindliche Schicht können wegen der Veraschung nur solche Platten in Betracht kommen, welche die Temperatur der Rotglut aushalten, also solche aus Glas, Porzellan, Metallen oder Email; die anzuwendenden Verb. müssen sich in solche Legg. bringen lassen, welche auf Glas, Porzellan etc. in dünner u. gleichmäßiger Schicht aufgetragen werden können; die Legg. müssen auf dem Glas in amorpher, gleichmäßiger, zusammenhängender Schicht so weit getrocknet werden können, daß man ein Negativ darauf pressen kann, ohne daß Teile der lichtempfindlichen Schicht am Negativ hängen bleiben. Die Schicht darf bei diesem Trockengrad noch nicht so weit eingetrocknet sein, daß dem Diffundieren ein zu großer Widerstand entgegengesetzt wird. Sie müssen bei dem auf das Belichten folgenden Einbrennen das Bild gut u. scharf beibehalten, u. endlich muß eine möglichst stark gefärbte Asche zurückbleiben und der Rückstand möglichst fest auf dem Untergrund haften. Diesen Bedingungen genügen am besten die zur Dekoration von Glas u. Porzellan verwendeten *Lüster*, Resinate oder Thioresinate oder ähnliche Salze u. Verb., welche sich leicht in äth. Ölen u. anderen organischen Lösungsmitteln lösen u. beim Einbrennen als Asche Metalle (bei Legg. von Edelmetallsalzen) oder Oxyde (bei den anderen Metallsalzen) zurücklassen. Eine mechanische Lichtempfindlichkeit wurde beobachtet bei den *Lüstern* folgender Elemente: Al, Sb, As, Ba, Pb, B, Br, Ca, Ce, Cl, Cr, Fe, Au, Ir, J, Cd, K, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Os, P, Pt, Hg, Rh, Ru, S, Se, Ag, Si, Sr, Th, Ti, U, V, Bi, W, Zn, Sn und Zr, ferner bei reiner Harzlast, bei Kolophonium, gel. in Toluol, venet. Terpentin, Anisöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, natürl. Asphalt, in Chlf., Bzl., Terpentinöl etc. gelöst, Kollodium (in Ä.-A.), Gemisch wss. Legg. von AgNO₃ und Gummi, Gelatine, in W. gelöst, FeCl₃ in W., Leg. von Borax u. Kolophonium, Leg. eines Hefeextraktes. Ausgeschiedene feste Körper und Krystalle hindern die Diffusion. Zu dicke Legg. kann man, mit äth. Ölen (Lavendelöl), auch KW-stoffen (Toluol etc.) verd., zu verd. Legg. durch Eindunsten an der Luft oder durch Zusatz von venet. Terpentin brauchbar machen. — Ein wirklich reines Weiß konnte noch nicht erhalten werden. Die Intensität der mechanischen Lichtwirkung wird sich vielleicht mittels Konzentrationsketten messen lassen.

Chemische Wirkung des Lichtes (Farbenänderung, Dunklerwerden der belichteten Stellen) zeigte sich bei normal getrockneten Platten nie, wohl aber, auch nach kurzem Belichten, bei zu stark getrockneten Platten, wenn die Diffusion verhindert war. (Chem.-Ztg. 30. 1087—90. 3/11. 1127—28. 14/11. 1906. Frankfurt a/M. Pharmaz. Inst. von L. W. GANS.) BLOCH.

G. Urbain, *Untersuchung der Elemente, die die Phosphorescenz der Mineralien hervorrufen. Der Fall des Chlorophans, einer Abart des Flußspats.* Vf. hat in einer größeren Anzahl von Abhandlungen eine Reihe von Phosphorescenzerscheinungen beschrieben, die beim Auftreffen von Kathodenstrahlen mit Mischungen von reinem Kalk mit Oxyden seltener Erden auftreten. Mit ihrer Hilfe kann man mit großer Genauigkeit Spuren von Beimengungen nachweisen, die anderweitig nicht festzustellen sind. Diese Methode wurde auf die Unters. des *Chlorophans*, einer seltenen Art des *Flußspats*, angewendet. Bei seiner Bestrahlung mit Kathodenlicht zeigte es sich, daß er Beimengungen von seltenen Erden enthielt. Das Fluorid wurde in das Oxyd verwandelt und dessen Spektrum mit dem früher beobachteten Phosphoreszenzspektrum verglichen. Auf diese Weise wurde die Anwesenheit von *Samarium*, *Terbium*, *Dysprosium* u. *Gadolinium* festgestellt. Zur Kontrolle wurden die gefällten amorphen Fluoride dieser Erden und Calciumfluorid zusammen geschmolzen; es entstand eine verwachsene krystallinische Masse, die im Kathodenlicht viel schöner phosphoresciert als der natürliche Chlorophan, aber ganz dieselben Banden gibt. In einer Tabelle werden diese Banden nebst der dazu gehörigen Erde, die sie erzeugt, angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 825—27. [20/11.* 1906.]) SACKUR.

J. Schniederjost, *Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft.* Prioritätsreklamation gegenüber B. WALTER (Ann. der Physik [4] 19. 874; C. 1906. I. 1395). Vf. hat bereits 1904 (Physikalische Ztschr. 5. 390) die Teile des Spektrums gesondert und den Wasserdampf, positive Luftbanden und eine Stickstoff-Sauerstoffverb. als Quellen angegeben. (Ann. der Physik [4] 21. 848. 27/11. [13/10.] Attendorn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

H. Van Laer, *Über die diastatische Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd.* Die indirekte diastatische Zers. von H_2O_2 bei Ggw. von leicht oxydierbaren Verbb. (Guajac, Tetramethyl-p-phenyldiaminchlorhydrat) und die direkte diastatische Katalyse durch eine große Anzahl lebender oder toter Pflanzenstoffe (Kartoffelsaft, Malz, Hopfenkörner und -triebe, Hefen) sind als zwei voneinander verschiedene Erscheinungen anzusehen. Wenn die direkte Katalyse von H_2O_2 eine spezifische Eigenschaft einer genau bestimmten Diastase ist (LOEWsche Katalase), so muß man die Peroxydasen als verschieden von den Katalasen betrachten. — Die oben bezeichneten pflanzlichen Stoffe sind hinsichtlich ihrer „katalytischen Kraft“ sehr verschieden. Gedarrtes Malz, Hopfenkörner, lebende und tote Hefen scheinen nur einen unl. Katalysator zu enthalten (α -LOEWsche Katalase), im Kartoffelsaft und einigen Gerstenarten ist eine gewisse Menge eines löslichen Katalysators vorhanden (β -LOEWsche Katalase), welche durch Filtrieren teilweise aufgehalten wird. Die durch die Temperatur auf die diastatischen, im feuchten Zustande benutzten Katalysatoren ausgeübte, abschwächende Wrkg. schwankt je nach der Natur derselben. Einige, z. B. Malz, werden schon bei 30° fast völlig zerstört, andere, z. B. Dauerehefe, erst bei 40—50° abgeschwächt. Mittels der Temperaturwrkg. kann man auch,

wie schon NEUMANN WENDER zeigte, die Peroxydasen von den Katalasen unterscheiden. Malz und Dauerhefe, in trockenem Zustand während mehrerer Stunden 105° ausgesetzt, bewahren noch einen Teil ihrer katalytischen Kraft.

Es ist ein anfänglicher Reichtum an H_2O_2 vorhanden, der einem Maximum an Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht, obgleich der Katalysator bei dieser stärkeren Konzentration rascher zerstört wird, als bei schwächeren Konzentrationen. In den an H_2O_2 sehr reichen Fll. beginnt die Zers. mit einer Art Explosion, worauf die Wrkg. zunächst aussetzt. Bei schwächeren Fll. wächst die Geschwindigkeit gleichzeitig mit der Konzentration. Die Katalysen, die mit H_2O_2 in geringerer Konzentration angestellt sind, weisen eine Reaktionsgeschwindigkeit auf, welche infolge der Abschwächung des Katalysators und des fortschreitenden Fallens der Konzentration abnimmt. Die Werte von $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ stellen ein Maximum in der

Umgebung dar, in welcher das Phänomen einen Augenblick dem logarithmischen Gesetz der unimolekularen Rkk. folgt. Man kann rechnerisch an Stelle der veränderlichen Größen des im Verlauf einer Zers. wirkenden Katalysators eine „mittlere Katalysatorgröße“ setzen, nämlich eine Größe eines aktiven Agens, welche sich selbst während der Dauer des Vers. gleich bleibt und die gleiche Zersetzungsarbeit leistet, wie die im Verlauf der Katalyse verrichtete. — Dieser Ersatz einer veränderlichen Katalysengröße durch eine konstante Größe zeigt, daß die diastatische Katalyse des H_2O_2 dem Gesetze der Masse folgt. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 548—47. 17/12. 1906. [22/11.* 1905.] Belg. Chem. Ges.) PROSKAUER.

Arthur W. Ewell, *Die Leitfähigkeit der Luft in einem starken elektrischen Felde und der Siemenssche Osonerzeuger*. In einem einfachen Modell des SIEMENSschen Osonisators wurde die Stromstärke und ihre Abhängigkeit von der Spannung eines hochgespannten Wechselstromes gemessen. Der gemessene Widerstand besteht aus Glas und Luft. Durch Abzug des durch einen besonderen Vers. bestimmten Widerstandes des Glases konnte der Widerstand der variablen Luftschicht (0,2 bis 2,4 cm) bestimmt werden. Es ergab sich, daß zunächst wie gewöhnlich die Stromstärke mit wachsender Spannung sehr rasch ansteigt. Dann aber nimmt bemerkenswerter Weise die zur Unterhaltung des Stromes in der Luft notwendige Potentialdifferenz mit wachsender Stromstärke ab, und die Kurven für verschieden dicke Luftschichten nähern sich einander. Die Luft besitzt also einen scheinbar „negativen Widerstand“, der bisher nur von THOMSON bei hohen Temperaturen beobachtet worden ist. Hat der benutzte Wechselstrom angenähert sinusförmigen Charakter, so kann man die Wirksamkeit eines Osonisators berechnen. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 368—78. Novbr. [Septbr.]; Physikalische Ztschr. 7. 927—30. 15/12. [26/10.] 1906. Worcester Polytechnic Inst.) SACKUR.

Maurice Coste, *Über die elektrische Leitfähigkeit des Selen*. Die Zustandsänderungen, welche das Selen unter dem Einfluß von Wärme, Licht und Druck erleidet, können durch Messung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden. So sinkt z. B. der Widerstand einer Selenplatte bei Bestrahlung mit einer 10-kernigen Lampe in 1 m Abstand in 5 Sek. von 750 000 mit 425 000 Ohm, während die Rückkehr zum Anfangszustand nur langsam erfolgt. Auch beim Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit rasch zu, beim Abkühlen dagegen nur langsam ab. Daher wird Selen im allgemeinen noch einen Rest vom Leitvermögen besitzen, welcher nicht den jeweiligen äußeren Umständen entspricht. Ist dieser beträchtlich, so spricht die Selenzelle auf Erwärmung weniger an, als man erwarten müßte. (O. r. d. l'Acad. des sciences 143. 822—23. [26/11.* 1906.]) SACKUR.

Otto Ruff, gemeinsam mit Graf, Heller u. Knoch, *Über die Darstellung und die chemischen Eigenschaften des Antimonpentafluorids* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 678; C. 1904. I. 856). Die Darst. geschieht zweckmäßig so, daß in einer großen Pt-Retorte 200 g HF durch Anwendung einer Kältemischung kondensiert werden. Dazu gibt man langsam gut gekühltes SbCl_5 , ca. 150 g. Nach der ersten HCl-Entw. setzt man ein Kühlrohr vertikal auf, das in einen Retortenhelm mit Kupferkapsel endet. Diese hat eine feine Öffnung für die HCl-Dämpfe. Über das Kühlrohr ist ein doppelwandiges Blechgefäß mit Hilfe eines Kautschukstopfens gebracht. Das Blechgefäß wird auf einen Dreifuß gestellt, mit Kältemischung gefüllt und mit einem Holzdeckel geschlossen. Retorte und Kühlrohr dichtet man mit Schwefel. Die Retorte stellt man in W. von 0° , am besten abends, u. steigert am nächsten Morgen allmählich die Temperatur sehr vorsichtig, damit zunächst kein HF entweicht. Hat man $40\text{--}50^\circ$ erreicht, hört die HCl-Entw. auf. Jetzt erhitzt man nur bis $75\text{--}80^\circ$, bis die HF-Entw. nachläßt, läßt die Temperatur bis gegen Abend auf 100° steigen u. erhitzt nun im Ölbad (Wasserkühlung) auf 150° . Nach beendeter HF-Entw. füllt man den gelbgefärbten Inhalt in einen Pt-Fraktionierkolben u. destilliert bei ca. $170\text{--}220^\circ$ Ölbadtemperatur in vorgelegte Pt-Fläschchen, wie Ruff und Plato in der oben angesprochenen Arbeit für HF angegeben haben. Die Pt-Fläschchen mit dem wasserhellen SbF_5 sind gut verschlossen aufzubewahren. Ein Überschuß von HF ist nötig, weil SbF_5 mit HF ein Fluorhydrat bildet, das auf SbCl_5 erheblich langsamer reagiert. HF muß vor der Dest. des SbF_5 vollständig abdestilliert werden, weil bei 100° sonst ein konstant sd. Gemisch von $\text{SbF}_5 + \text{HF}$ überdestilliert. HF muß frei von KF sein, weil dies mit SbF_5 eine nicht destillierbare Verb. gibt. Kp. des SbF_5 ist $149\text{--}150^\circ$ (früher 155°).

Über das Verhalten des SbF_5 gegen Elemente und anorganische Verbb. können hier nur einige Beobachtungen mitgeteilt werden. Qualitatives. Durch Br entsteht eine teerartige, dunkelbraune M., die eine Verb. von wahrscheinlich $\text{SbF}_5\text{-Br}$ enthält. J gibt eine blaugrüne Fl. und die Verb. $(\text{SbF}_5)_2\text{J}$ u. $(\text{SbF}_5)_3\text{J}$. Trockene Metalle reagieren meist nicht, Sb-Pulver wirkt reduzierend. Wenig W. gibt ein Hydrat $\text{SbF}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. mit mehr W. eine haltbare Lsg., in der H_2S und KJ in der Kälte keinen Nd. hervorrufen. NaOH und Na_2CO_3 führen in Ggw. von A. zur quantitativen Abscheidung von saurem Na-Pyroantimoniat. Beim Eindampfen der wss. Lsg. bleibt erst ein gummöser Rückstand und schließlich Antimonsäure. Es gelingt nicht, aus ersterem oder aus wss. HF und Sb_2O_3 , SbF_5 darzustellen. Durch H_2S entsteht S, HF, Sb-Sulfofluorid neben SbF_5 . Aus SbF_5 und WOCl_2 entsteht WO_3 (Dest.-Methode), aus SbF_5 und AsF_3 entstehen neue chemische Verbb. Br bewirkt im Gemisch beider, die Entw. von AsF_3 . SbF_5 bildet $\text{SbF}_5\cdot 2\text{SbF}_5$ und $\text{SbF}_5\cdot 5\text{SbF}_5$. SbF_5 reagiert ferner auf Holz, Kautschuk, Kork, Bzl., Ä., A., Eg., CS_2 , Chlf. und gibt mit CCl_4 ein Gas, wohl CCl_2F_2 .

Quantitatives. Br reagiert nach der Gleichung $\text{SbF}_5 + \text{Br} \rightleftharpoons \text{SbF}_5\text{-Br}$. $\text{SbF}_5\text{-Br}$ dissoziiert in der Nähe des Kp. das SbF_5 vollständig. J u. SbF_5 reagieren unter beträchtlicher Wärmeentw. u. unter B. von festen dunkelbraunen oder grünblauen Verbb., halbfesten dunkelgrünen, von langen Prismen durchsetzten MM. oder grünlichblauen Legg. Mit überschüssigem SbF_5 entsteht bei $160\text{--}220^\circ$ die Verb. $(\text{SbF}_5)_2\text{J}$ als dunkelblaugrüne, krystallinische M. mit F. $110\text{--}115^\circ$. Diese gibt bei 240° erneut SbF_5 ab und nähert sich der Zus. $(\text{SbF}_5)_{1,4}\text{J}$. Bei überschüss. J entsteht bei über 184° die Verb. $(\text{SbF}_5)_3\text{J}$, diese zers. sich über 260° weiter zu $(\text{SbF}_5)_{1,4}\text{J}$. $(\text{SbF}_5)_3\text{J}$ schmilzt unter 80° , ist dunkelbraun, in W. langsam zers. — *Schwefelantimonpentafluorid*, $\text{SbF}_5\text{-S}$. S löst sich in SbF_5 mit dunkelblauer Farbe auf. Aus dieser Lsg. läßt sich der Überschuß (1 At. S : 1 Mol. SbF_5) an SbF_5 bei nicht mehr als 300° abdestillieren. Als Rückstand bleibt eine weiße M., $\text{SbF}_5\text{-S}$, mit F. 230° (blaue Fl.), die sich bei 400° verflüchtigt, sehr hygroskopisch ist und

sich an feuchter Luft unter Abscheidung von S zers. Die Zers. geschieht etwa nach folgenden Gleichungen:



Die Verb. ist in A. unter Abscheidung von S l., in Ä., Bal., CS₂ unter Zers.

Zusammenfassung und Verhalten von SbF₃ gegen SbF₅, Cl, Br, J und S. Die Verbindungsfähigkeit des SbF₃ nimmt in der Reihe Cl, Br, J, S zu. SbF₃ verhält sich demnach als negativer Komplex von etwa der Stärke des Cl. RUFF u. PLATO haben schon gezeigt, daß SbF₃ und SbF₅ sehr beständige Verbb. liefern. Vom Br nimmt SbF₃ nur Spuren auf, wenn es aber wasserhaltig war, ca. 1 At. Br. J und S sind indifferent. Durch Einw. von verflüssigtem NH₃ auf SbF₃ erhielten die Vf. beim Erhitzen der Stoffe nach vollendeter erster Rk. in einem zugeschnittenen Rohr auf 100° während 12 Stdn. eine sähe, gelbe M., die durch Erhitzen bei 1–3 mm Hg-Druck sich aufblähte, durch flüssiges NH₃ gelöst und durch Filtrieren vom NH₄F befreit wurde. Die Lag. hinterließ beim Eindampfen ein trocknes Pulver der Zus. SbF₃(NH₃)_{1,1} oder Sb₂F₃(NH₃)₂. Nach ihrem Verhalten ist die Verb. als *Disfluorhydrat des Diaminodiantimontrifluoramids* zu bezeichnen, HF·NH₃·SbF₃·NH₃·SbF₃·NH₃·HF. Die Verb. ist weiß, an der Luft zerfließlich, in W. unter geringer Zers. l.; im NH₃-Strom u. Pt-Rohr erhitzt, gibt die Substanz bei 300–400° HF ab. Im Rückstand hinterbleibt eine rotbraune M., die wahrscheinlich die obige Verb. (ohne 2HF) neben Sb enthält. — SbF₃ u. flüssiges NH₃ reagieren unter geringer Erwärmung sehr langsam. Das entstehende Prod. ist ein gelbes, lockeres Pulver, das an feuchter Luft NH₃ abgibt und weiß wird und der Verb. SbF₃·2NH₃ ziemlich genau entspricht. Beim Erhitzen geht der NH₃-Gehalt zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4310–27. 29/12. [29/11.] 1906. Dantsig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

J. Hoffmann, *Gewinnung von Borsulfid aus Manganborid* (cf. Z. f. angew. Ch. 19. 1362; C. 1906. II. 661). Da Manganborid bei gleichem Preise viel mehr Bor enthält als Ferrobor und außerdem beim Erhitzen im H₂S-Strom nicht zusammenbackt, so ist es noch vorteilhafter als jenes zur Darst. von Borsulfid geeignet. Die Rk. wird bei der Temperatur des F. des Antimons lebhaft. — Amorphes und kristallisiertes Borsulfid schmelzen beim Erhitzen im H₂S-Strom; beim Erkalten bildet sich eine glasige Modifikation, welche gegen Luft beständiger ist, als die beiden anderen, wie diese aber durch W. lebhaft in Borsäure und H₂S zers. wird. (Z. f. angew. Ch. 19. 2133–34. 28/12. [9/11.] 1906.) FRANZ.

B. Kempe, *Zur Darstellung kolloidaler Kieselsäure*. Vf. bespricht die bekannten Verf. der Darst. kolloidaler SiO₂. Die Darst. aus Äthylester empfiehlt sich nicht, da, wie Vers. zeigten die Verseifung des Esters langwierig ist (3 g Ester mit 400 cm W. waren nach 12–15 Stdn. noch nicht vollständig verseift); im Rohr unter Druck bei 120° erhitzt, scheidet sich SiO₂ grobkörnig ab, und nur ein kleiner Teil ist kolloidal gel. Das Verf. von KÜHN vereinfacht Vf. dahin, daß er die aus sehr verd. Lag. mit HCl oder CO₂ gefällte SiO₂ scharf auf der Nutsche abpreßt, mit ein wenig W. nachwäscht und dann dialysiert. Die HCl muß langsam und unter stetem heftigen Umschütteln zugetropfelt werden, da sonst Silicat eingeschlossen wird. Es empfiehlt sich, in Pt-Gefäßen zu arbeiten u. das gewöhnliche destillierte W. nochmals zu destillieren. Verdünnte (0,5–1,2%) SiO₂-Lagg. können durch Kochen der SiO₂-Präparate des Handels mit W. erhalten werden. Alle SiO₂-Lagg. reagieren neutral. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 43–44. Aug. 1906.)

GROSCHUFF.

Eduard Jordis, *Über kolloidale Kieselsäure*. Vf. diskutiert die bisherigen

Ansichten über die kolloidale SiO_2 , und betont mit Rücksicht auf seine zum Teil mit KANTER sowie mit LUDEWIG (Z. f. anorg. Ch. 34. 455; 35. 16; 44. 200; 45. 362; 47. 180; C. 1903. I. 950. 1292; 1905. I. 991; II. 513. 1514) ausgeführten Verss., daß SiO_2 sowohl als Sol wie als Gel stets eine gewisse Menge fremder Stoffe, von ihm Solbildner genannt, enthalte. Dies geht auch aus neuen Verss. hervor, die W. Ludewig anstellte. Frisch gefälltes Gel (Darst. s. Original) wurde planmäßig mehrfach mit 2 l destilliertem W. ausgewaschen, bis der Glührückstand von 1 l Filtrat konstant (0,1848 g) wurde. Das Gel enthielt trotzdem noch bedeutende Mengen Cl und Na, die sich erst nach 10-stdg. Digerieren mit s. W. nachweisen ließen. Mit dem Cl und Na — Vf. meint, daß diese im Gel nicht als NaCl vorhanden wären — geht auch SiO_2 in Lsg. Festes amorphes SiO_2 kann rein erhalten werden, indem 10-fach mit k. W. ausgewaschenes Gel nach dem Trocknen in einer Pt-Schale mehrfach mit h. W. ausgewaschen wird. Schließlich wendet Vf. sich gegen die Angabe von KEMPE (s. das vorst. Ref.), daß 1,1%ige Lsgg. von SiO_2 in W. darstellbar seien. Dieser müsse ein sehr unreines Präparat angewandt haben. Gut ausgewaschenes (aber immer noch unreines) Gel gaben dem Vf. höchstens Lsgg. von 3 g SiO_2 im Liter, KAHLBAUMsches Hydrat (18,51% H_2O) Lsgg. bis zu 0,88 g im Liter. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 97—101. Okt. 1906.)

GRÖSCHUFF.

Beth E. Moody, *Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen bei Gegenwart von Jodiden und Jodaten*. BRUCK hat nachgewiesen (Dissertation, Gießen 1903) daß NH_4 -Salze in der Wärme hydrolysiert sind, und daß diese Hydrolyse durch die freie S. gehemmt wird. Vf. untersucht daher, ob und wie rasch die Hydrolyse fortschreitet, wenn die entstehende S. durch ein Gemisch von Jodid und Jodat fortgefangen wird, z. B. nach der Gleichung:



Bei gewöhnlicher Temperatur war in einem Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KJ u. KJO₃, auch nach mehrstdg. Stehen nur eine sehr geringe Menge Jod durch Thiosulfat nachweisbar. Wurde die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. vor dem Zusatz des Jodid-Jodatgemisches längere Zeit gekocht, so wurde die titrierbare Jodmenge etwas größer. Wurde jedoch das gesamte Gemisch gekocht und gleichzeitig das Jod durch einen H-Strömung ständig entfernt, so war die Hydrolyse nach 3 Stdn. bereits vollständig, u. das aufgefangene Jod entsprach quantitativ der Schwefelsäure des Ammoniumsulfates. Hierbei ist es jedoch notwendig, das Destillat — NH_3 + J — in einer schwefelsauren KJ-Lsg. aufzufangen, weil sich in einer neutralen unter dem Einfluß des übergehenden NH_3 das Jod in Jodid und Jodat umsetzt. Dieselben Resultate wurden beim Kochen von Ammoniumchloridlsgg. an Stelle des Sulfats erhalten, und zwar scheint die Hydrolyse des Chlorids noch rascher zu verlaufen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 379—82. Nov. 1906.)

SACKUR.

Alfr. Burger, *Über das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure*. Metallisches Cr, welches nur wenig oder gar kein Si enthält, löst sich leicht in verd. HCl und beim Erwärmen in verd. H_2SO_4 . Nach DÖRING (J. f. pr. Chem. [2] 66. 65; 73. 393; C. 1902. II. 729; 1906. II. 10) bilden sich beim Lösen in Halogenwasserstoffsäuren immer gleichzeitig sowohl Halogenür wie Halogenid, und zwar letzteres sekundär durch die katalytisch oxydierende Wrkg. des SiO_2 auf das erstere. Vf. wollte bei der Einw. von verd. H_2SO_4 (D. 1,16) auf fast reines, 99% ig., nach GOLDSCHMIDT dargestelltes Cr versuchen, auch ohne Zugabe eines Katalysators das dabei restierende Chromosalz in Chromisalz überzuführen. Er benutzte zu seinen Verss. einen im Original beschriebenen u. abgebildeten App., der gestattete, eine gewogene Menge Cr unter Luftabschluß in der S. zu lösen und aus dem Volumen des dabei

gebildeten H das Verhältnis von Chromo- zu Chromisulfat festzustellen. Hierbei zeigte sich dieselbe Eigentümlichkeit, wie bei den Halogenwasserstoffsäuren, indem beim Lösen des Cr in der Siedehitze (90—100°) eine rein blaue, bei 60° jedoch eine grünblaue, also viel Chromisulfat enthaltende Lsg. entstand, was auch aus dem Volumen des entwickelten H hervorging. Reine Chromosulfatlsg. konnte nicht erhalten werden. Bei dem Vers., das Chromosals durch lebhaftes Sieden und Eindampfen in Chromisals überzuführen, wurde bei einer bestimmten Konzentration (48%) die Gasentw. plötzlich sehr lebhaft, um bald wieder zu verlangsamen. Doch ließ sich selbst bei fortgesetztem Eindampfen, bis H_2SO_4 -Dämpfe übergangen, sowie durch dreimalige Wiederholung des Eindampfens mit neuer H_2SO_4 das Ende der Gasentw. nicht erreichen, indem noch 4,5 ccm H an dem berechnetem Volumen fehlten.

Mit *Salsedure* als Lösungsmittel — beim 4-stdg. Erhitzen unter W. von 100° wird das Co ziemlich passiv u. löst sich statt sofort erst nach längerer Zeit — ließ sich dieser markante Übergang nicht treffen, da nach DÖRING schon beim Lösen zum großen Teil Chlorid entsteht, und die Tendenz des Chlörürs, in Chlorid überzugehen, viel größer ist als die des Sulfats. Infolgedessen ließ sich das Chlörür durch dreimaliges Eindampfen fast vollständig in Chlorid überführen, doch war auch hier diese Methode nicht, wie beabsichtigt, zu einer *quantitativen Best. des Co* zu gebrauchen.

Da Vf. auch den Gesamtchromgehalt von Prodd., die er bei der Reduktion von Cr_2O_3 mit Ca erhalten hatte, bestimmen wollte, u. obige Methoden versagten, Titrationen des Chromosalzes mit Dichromat (MAZZUCHELLI, *Gaz. chim. ital.* 35. I. 417; C. 1905. II. 294) oder J aber nicht in Betracht kommen konnten, so verwendete er statt der Permanganatmethode von MAZZUCHELLI die folgende, die sehr zuverlässige Resultate lieferte: Nachdem sich alles Cr gelöst hatte, wurde überschüssige Ferrisulfatlsg. zugegeben und das entstandene Ferrosulfat mit KMnO_4 titriert, woraus sich der Chromosalzgehalt ergab. Hierauf wurde die Chromisulfatlsg. mit Persulfat zu Chromat oxydiert, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltriert und der Gesamtchromgehalt mit Ferroammoniumsulfat u. KMnO_4 bestimmt. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39. 4068—72. 8/12. [14/11.] 1906. Berlin. Elektrochem. Lab. d. K. Techn. Hochsch.)

HANN.

Binet du Jassonneix, *Über die Reduktion des Chromoxyds durch Bor.* (Vgl. MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 185; C. 94. II. 408.) Die Reduktion des Chromoxyds durch Bor gelingt in einem Windofen nicht. Im elektrischen Ofen entsteht, wenn die Reduktion in einem Kohletiegel ausgeführt wird, nur metallisches Chrom neben Carbid. Erhitzt man dagegen ein Gemisch von Chromoxyd u. Bor im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten durch einen Strom von 400 Amp. und 100 Volt, so erhält man, selbst wenn die vorhandene Menge Bor zur Reduktion gerade ausreicht, nie mehr als 95% Metall. Eine Lötierung unter Zusatz von Oxyd entfernt das Bor nicht vollständig. Erhöht man den Borzusatz und erhitzt $2\frac{1}{2}$ —3 Minuten lang, so erhält man sehr harte, Glas u. Quarz ritzende Schmelzen mit 15—16% Bor. Bei einem Borgehalt von etwa 7% zeigt die Schmelze eine deutlich krystallinische Struktur, bei höherem Borgehalt ist der Bruch dagegen muschelrig. Die D. dieser Schmelzen schwankt zwischen 6,8 (7% Bor) und 6,1 (16% Bor). Enthält das Gemisch einen großen Überschuß an Bor, so erhält man eine mit einer Metallschicht überzogene, brüchige M. mit freiem Bor u. etwas Borkohlenstoff. Um die letztere M. zu schm., muß sie 3—4 Minuten durch einen Strom von 500 Amp. erhitzt werden; die Schmelze zeigt alsdann eine veränderliche Zus. und enthält etwas weniger Bor, als dem Borid CrB , der Grenze der Sättigung des Cr mit B, entspricht.

Sämtliche Schmelzen werden durch HF, HCl u. H_2SO_4 unter B. von Borsäure gel. HNO_3 und Alkalilaugen sind ohne Wrkg. Chlor greift die Schmelzen unterhalb Rotglut unter Feuererscheinung und B. von Chromchlorür und Chromsesquichlorid unvollständig an. HCl-Gas reagiert ohne Glüherscheinungen unter Entw. von H und B. von Chromchlorür. Schm. Alkalien und Alkalicarbonat oxydieren die Massen unter lebhaften Glüherscheinungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 897—99. [3/12.*] 1906.) DÜSTERBEHN.

F. Jost, *Zur Kenntnis des violetten und grünen Chromchlorids*. Durch WERNER u. GUBSER sind dem violetten u. grünen Chromchlorid folgende Formeln zuerkannt worden: $[Cr(OH)_3]Cl_2$; $[Cr<\overset{(OH)_4}{O}_2]Cl$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1579; C. 1901 II. 168). Diese Autoren konnten jedoch nur folgern, daß das Cl in beiden Verbb. verschieden gebunden ist. Vf. suchte den Nachweis zu erbringen, daß auch das W. in beiden Verbb. verschieden gebunden ist. Die Verss. geschahen in Methylalkohol. In diesem gibt W. bei Best. der Siedepunkterhöhung einen ziemlich n. Wert des Mol.-Gew. Mit diesem Lösungsmittel gelang der Nachweis, daß im grünen Chromchlorid das W. eine andere Rolle spielt als im violetten (Kp.-Erhöhung, Leitfähigkeitsmessung). Beim Auflösen des grünen Hydrats entstehen 8 wirksame Moleküle, aus dem violetten nur 4—5. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4327—30. 29/12. [1/10.] 1906. Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

G. Malfitano u. L. Michel, *Über die Kryoskopie von kolloidalen Lösungen des Ferrihydrochlorids*. Die Gefrierpunkterniedrigungen von kolloidalen Ferrihydrochloridlsgg. sind sehr klein; man kann aus ihnen nicht das Mol.-Gew. des Kolloids berechnen, weil die Lsg. noch andere gel. Stoffe enthält. Doch kann man diese vom Kolloid durch Filtration durch Kollodium trennen. Es wurde daher der Gefrierpunkt solcher Lsgg. vor u. nach der Filtration bestimmt. Die Differenzen waren stets sehr klein und unsicher, bald positiv, bald negativ; dem Kolloid kann daher nach der kryoskopischen Methode kein sicheres Molekulargewicht zugeschrieben werden. Ferner folgt, daß das Kolloid keine merklichen Mengen von Ionen gebunden hält, da der Gefrierpunkt der Lsg. durch Ausfällung des Kolloids am Kollodiumfilter nicht merklich geändert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1141—43. [24/12.*] 1906.) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Über den Zerfall von Radium A, B und C*. II. Mitteilung. (Cf. Physikalische Ztschr. 6. 897; C. 1906. I. 220.) Vf. fand, daß die Rk. $Ra\ B \rightarrow Ra\ C$ nicht strahlenlos ist, was BRONSON (Philos. Mag. [6] 12. 73; C. 1906. II. 591) bestätigte. In dieser Mitteilung wird die Absorption der Strahlen untersucht. Die Bleche oder Folien, auf denen sich die aktive Materie befindet, wird unter Zwischenschaltung der absorbierenden Al-Folien als Deckel auf das Zerstreungsgefäß gelegt. Die aktive Substanz ist ein kompliziertes Gemenge von Zerfallprodd. des Ra, aus denen das RaC am leichtesten zu isolieren ist (durch Niederschlagung aus einer Induktionslsg.). Die Absorption der β Strahlen in Al-Folien geht nicht nach den einfachen Absorptionsgesetzen der Optik vor sich, sondern der Absorptionskoeffizient nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Ionisationsenergie der α -Teilchen hängt von dem durchlaufenen Wege in derselben Weise ab, wie BRAGG und MC CLUNG gefunden haben.

Ist Ra B und Ra C zugleich vorhanden, so komplizieren sich die Verhältnisse bedeutend. Vf. rechnet mit den Halbwertszeiten 3,0, 26,7 und 19,5 Min. Bei sehr langer Aktivierung ist Ra A nach 30' bis auf 1% verschwunden; das Verhältnis Ra B : Ra C nähert sich dem Grenzwert 0,269 sehr langsam. Eine eingehende Dis-

kussion der Versuchsergebnisse führt zu dem Schluß, das Ra B und Ra C sukzessive aus Ra A entstehen, u. daß sich auf dem zu aktivierenden Körper nur Ra A niederschlägt. Für die gleichzeitige Abklingung dieser radioaktiven Substanzen lassen sich nach der Zerfallstheorie Formeln aufstellen, die sich für beliebige Aktivierungszeiten und beliebige Filterdicken experimentell bestätigen lassen. Die Trennung der auf Ra A, Ra B u. Ra C fallenden Strahlenwrkg. ist für jede Filterdicke durch eine Analyse der bei kurzer Aktivierungszeit erhaltenen Abklingungskurve möglich. Die α -Teilchen von Ra A u. Ra C verlieren nach Durchgang durch eine bestimmte Filterdicke plötzlich ihre ionisierende Wirkung. Die Resultate stehen wie bei der reinen Ra C-Strahlung mit denen von BRAGG und MC CLUNG in Übereinstimmung. Das Verhältnis der Ionisationsenergie der α -Strahlen von Ra A u. Ra C läßt sich berechnen. Die Strahlwrkg. von Ra B und die β -Strahlwrkg. von Ra C läßt sich erklären, wenn man 3, bzw. 2 Strahlenarten annimmt, von denen jede nach dem Exponentialgesetz absorbiert wird. Die Absorptionskoeffizienten für Al sind bei den Ra B-Strahlen 890 cm^{-1} , 80 cm^{-1} u. $13,1 \text{ cm}^{-1}$; bei den Ra C-Strahlen 53 cm^{-1} u. $13,1 \text{ cm}^{-1}$. Die Strahlen mit dem Absorptionskoeffizienten 80 cm^{-1} sind β -Strahlen, die im magnetischen Felde stärker abgelenkt werden als die β -Strahlen von Ra C. Die anderen Strahlen, über die noch nichts sicheres ausgesagt werden kann, sind wahrscheinlich ebenfalls β -Strahlen. Die Annahme drängt sich auf, daß ein ganz bestimmter Prozentsatz sämtlicher Strahlen von der festen Materie aufgehalten oder abgelenkt wird, während der Rest unbeeinflusst hindurchgeht. Durchdringende γ -Strahlen konnten beim Zerfall von Ra C nicht nachgewiesen werden. (Ann. der Physik [4] 21. 609–64. 27/11. [29/8.] 1906. Gießen. Physikalisches Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Johannes Lohmeyer, *Über die Bandenspektren von Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid*. Die Spektren der Verbb., die stets Bandenspektren sind, gestatten Rückschlüsse auf die Struktur der Molekeln. Vorläufig liegt jedoch noch recht wenig Material vor, das durch die vorliegende Arbeit erweitert werden soll. Die Verbb. wurden in GEISLERsche Röhren gebracht und diese erhitzt und evakuiert. Es erwies sich als notwendig, während der photographischen Aufnahme ständig zu pumpen, damit der Druck auf einige Tausendstel Millimeter gehalten werden konnte. Infolge der geringen Intensität des Lichtes konnte nur ein kleines ROWLANDsches Gitter von 1 m Krümmungsradius verwendet werden. Die Dispersion war daher nicht groß genug, um die Banden aufzulösen, so daß nur ihre Köpfe gemessen werden konnten. Die Ergebnisse werden in Tabellen wiedergegeben. Die Spektren aller drei Quecksilberhaloide sind kompliziert gebaut, der Bandenkomplex wandert mit steigendem Atomgewicht nach den kürzeren Wellenlängen, während bei den Haloidverbb. der Erdalkalien nach WIEDEMANN das Entgegengesetzte der Fall ist (BOLTZMANN-Festschrift 1904. 826). Eine Bestätigung des DESLANDESschen Gesetzes, daß die Schwingungszahlen der aufeinander folgenden Banden einer Serie eine arithmetische Reihe bilden, wurde nicht genau bestätigt; vielmehr scheinen die Abstände der aufeinander folgenden Banden einer Serie bis zu einer bestimmten Grenze zu wachsen, um dann wieder abnehmend zu verlaufen (cf. THIELE, Astrophysical Journal 6). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 367–83. Dez. 1906. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Joseph Bösch, *Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen, sowie des Bariumfluorids*. Die in der Abhandlung gegebenen Tabellen beschreiben die Bandenspektren des Calcium-, Strontium- und Bariumfluorids, die mittels eines großen ROWLANDschen Gitters (6,5 m Krümmungsradius) photographiert wurden. Die Ergebnisse sind analog denen der vorstehend referierten Unters., d. h. sie zeigen im Gegensatz zu weniger genauen Messungen von FARRY

(Astrophysical Journal 1905. 21) die Ungültigkeit des DESLANDRESSchen Gesetzes, während die THIELESche Regel bestätigt wird. (Z. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 4. 384—93. Dez. [21/11.] 1906. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

G. Van Dijk, *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers*. GUTHE bespricht (Ann. der Physik [4] 20. 429; C. 1906. II. 412) die Arbeit des Vfs. (Ann. der Physik [4] 19. 249; C. 1906. I. 995) und glaubt, ein Mißverständnis konstatieren zu können; doch liegt ein solches nicht vor. Das Filtrierpapiervoltameter gibt für die gleiche Elektrizitätsmenge bei langer Stromdauer einen größeren Nd. als bei kurzer. GUTHE leitet aus den Vers. des Vfs. die Zahl 1,1178 mg Ag ab, während der Wert nach der Ansicht des Vfs. 1,1180 mg ist. (Ann. der Physik [4] 21. 845—47. 27/11. [30/10.] 1906. Groningen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Müller und Fritz Spitzer, *Über die Entwässerung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Elektroosmose*. Zur Erklärung des wechselnden Wassergehalts der bei der Elektrolyse mancher Metallsalze entstehenden anodischen Oxyde machen Vff. sich folgende Vorstellung. Die primär entstehenden Metallionen werden (analog wie bei der Fällung durch Alkalien) sekundär durch die vorhandenen Hydroxylionen in kolloidale Hydroxyde übergeführt und diese Kolloide (da sie in alkal. Lag. negativ geladen) an der Anode abgeschieden u. durch Elektroosmose entwässert.

Wie Vff. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 781; C. 1905. I. 851; Z. f. Elektroch. 11. 917; C. 1906. I. 214) fanden, überzieht sich eine Pt- oder Fe-Anode bei der Elektrolyse stark ätzalkal. Cu-salzhaltiger NH_3 -Lsgg. mit einem schwarzen Überzug. Dieser besteht aber nicht aus Superoxyd, sondern aus einem Spuren von Superoxyd einschließenden CuO mit ca. 0,2 Mol. H_2O . Ein ähnliches Oxyd erhält man aus einer Suspension von frisch gefälltem Cu-Hydroxyd in Natronlauge durch den elektrischen Strom (2 Amp. auf ca. 100 qcm Anodenoberfläche). Das sog. krystallinische blaue Cu-Hydroxyd braucht zur Entwässerung durch den elektrischen Strom die dreifache Zeit. Vff. glauben, daß das ursprüngliche chemische Hydrat intermediär in eine Absorptionsverb. oder ein unbeständiges Superoxyd übergeführt wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 44—47. August. [14/7.] 1906. Braunschweig.) GEOSCHUFF.

Michel Jegunow, *Diffusion von Kupfersulfatlösungen in Gelatine*. Es werden die früher entwickelten Gleichungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 954; C. 1906. I. 1862) für die Diffusion von CuSO_4 in Gelatine bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 882—84. [26/11.* 1906]) SACKUR.

F. W. Schmidt, *Über das kolloidale, weiße Zinnoxydisulfid*. Bei dem Vers., frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Schwefelsinn von event. Spuren As durch Auskochen mit Ammoniumcarbonatlag. zu befreien, beobachtete Vf., daß H_2SO_4 aus den Auskochen statt der event. Trübung einen starken voluminösen, weißen Nd. (il. in NH_3 u. Schwefelammonium, nach dem Auswaschen auch in W. l.) gab. Ebenso fällt aus der Lag. von gelbem SnS_2 in NH_3 beim Ansäuern ein fast weißer Nd., der durch Trocknen an der Luft grünlichgelb wird und dann nur etwa zur Hälfte (Rückstand bräunlich) in Ammoniumcarbonat l. ist, aber in NH_3 l. bleibt. Nach Lösen desselben in Ammoniumcarbonat und Füllen mit H_2SO_4 wird das Präparat rein weiß, nach dem Trocknen bernsteingelb. Auch längeres Aufbewahren ändert seine leichte Löslichkeit in NH_3 nicht. Vf. nimmt deshalb an, daß die mit der Zeit zunehmende Schwerlöslichkeit in Ammoniumcarbonatlag. nicht auf Polymerisation, sondern nur auf Abspaltung von W. beruht unter allmählichem Über-

gang des ursprünglich voluminösen, kolloidalen Körpers in einen amorphen. Zus. (je nach Dauer des Trocknens) $\text{Sn}_2\text{S}_3 \cdot 11\frac{1}{2}$ bis $5\text{H}_2\text{O}$.

Zur Aufklärung der Bildungsweise suchte Vf. die Zus. der gelben Schwefelsnns einwandfrei zu ermitteln. Reines Bancasinn wurde in konz. HCl gel., von As durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen im Cl_2 -Strom befreit, mit HNO_3 oxydiert, als $\text{Sn}(\text{OH})_4$ gefällt, nach dem Trocknen durch H_2 reduziert, durch Cl_2 in SnCl_4 übergeführt, fraktioniert destilliert (117° und $708,5\text{ mm}$) und als Sulfid aus 25%iger Lsg. in W. gefällt. Nach Entfernung des überschüssigen S durch CS_2 entsprach das Verhältnis $\text{Sn} : \text{S}$ der Formel SnS_2 (Analysebemerkungen s. Original). An der Luft getrocknet, verliert das Sulfid etwas H_2S und wird dunkelbraun, hart und spröde. In NH_3 löst es sich zu einer orangefarbenen Fl., die sich wie eine kolloidale Lsg. von SnS verhält. Aus frischen Lsgg. fallen SS. unverändert gelbes Sulfid. An der Luft verliert die Lsg. in NH_3 ihre Farbe (nach 4–5 Tagen farblos) unter B. von zuerst Schwefelammonium, später Ammoniumthiosulfat. Beim Ansäuern fällt dann das weiße Zinnoxysulfid, sowie Schwefel aus, ohne Auftreten von H_2S oder SO_2 . Durch Lösen in Ammoniumcarbonatlsg. kann es gereinigt, insbesondere auch von beigemengtem SnS_2 befreit werden. Aus stark verd. Ammoniumcarbonatlsg. fällt das Oxydsulfid erst nach Entweichen der CO_2 als sehr feinflockige, bläulichweiße M., die nach 3–4-maligem Dekantieren mit W. kolloidale Lsgg. von saurer Rk. zu bilden vermag und durch SS. nicht, dagegen durch Neutralsalz, wie alle Kolloide, gefällt wird. Vf. meint, daß diese Lsg. die 2-basische Säure $\text{HO}-\text{SnS}-\text{S}-\text{SnS}-\text{OH}$ enthalte, dem weißen ammoniumcarbonatlöslichen Zinnoxysulfid die Formel $\text{S}-\text{Sn}-\text{S}$

$\text{O}-\text{Sn}-\text{S}$ zukomme, u. der ursprüngliche Nd. vermutlich das saure Ammoniumsalz $\text{HO}-\text{SnS}-\text{S}-\text{SnS}-\text{ONH}_4$ darstelle. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 129–35. November 1906.)

GROSCHUFF.

Carl Friedheim und F. Keller, Über Kobaltimolybdate. Die nachstehend beschriebenen Verbb. haben alle grüne bis schwarzgrüne Färbung u. entbinden beim Kochen mit HCl Chlor; sie entstehen aus Kobaltoacetat einerseits und NH_4 - oder K-Paramolybdat mit Persulfat oder H_2O - und NH_4 -Permolybdat andererseits, wenn man die entsprechenden Lsgg. k. vereinigt und dann mehr oder weniger stark erwärmt. — A. Ammoniumverbb. $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Darst. z. B. aus 162,2 ccm einer 3,88%ig. wss. Lsg. von $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit 125 ccm einer 25%ig. wss. Lsg. von NH_4 -Paramolybdat und 130 ccm 30%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Erhitzen nach Zusatz von verd. Eg. auf freier Flamme. Beim Abkühlen entstehen aus der grünen Lsg. tafelförmige, rhombische Krystalle (3 g l. in 100 ccm W. 20°). Über das Verhalten gegen andere Stoffe vergl. Original. — $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Darst. ähnlich der vorigen, als Oxydationsmittel H_2O_2 . Grün-schwarze, rhombische, in W. leichter l., im durchfallenden Lichte rötliche, im auffallenden schwarzgrüne Krystalle. — B. Kaliumverbb. $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, grünlichweißes, mkr. kleines Pulver. B. z. B. aus dem ersten NH_4 -Salz durch KCl . — $3\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. B. aus dem zweiten NH_4 -Salz und KCl . Olivengrünes, fein krystallines Pulver in W., swl. — C. Bariumverbb. $3\text{BaO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. B. aus der zweiten NH_4 -Verb. und BaCl_2 in wss. Lsg. hellgrüner Nd. — $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{BaO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$, hellgrüne, in W. swl. Mikrokrystalle. Diese Verbb. können als Perkobaltimolybdate oder einfacher als Kobaltimolybdate bezeichnet werden. Diese Körperklasse, insbesondere die K-Salze sind schon von KURNAKOW beschrieben worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4301–10. 29/12. [20/11.] 1906. Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Gustave Gain, Über eine Darstellungsweise des Hypovanadinedehydrats. Zur

Darst. dieses Hydrats geht man vom Ammoniummetavanadat aus und erhitzt dieses auf eine Dunkelrotglut nicht übersteigende Temperatur, wodurch es in ein dunkelblaues Gemisch von V_2O_5 u. V_2O_4 übergeht. Dieses Pulver trägt man in eine mit ausgekochtem W. bereitete SO_2 -Lsg. ein und schüttelt die M. von Zeit zu Zeit um. Im Laufe einiger Tage hat die Fl. eine schöne asurblaue Farbe angenommen, und das dunkelblaue Pulver sich z. T. in die hellblauen Nadeln des Sulfits $2V_2O_4 \cdot 3SO_2 \cdot 10H_2O$ verwandelt. Wird die asurblaue Fl. langsam bis nahe zum $Kp.$ erhitzt, so geht ihre Farbe unter Entweichen von SO_2 allmählich in Dunkelgrün über; nach dem Aufhören der SO_2 -Entw. trübt sich alsdann die Fl. und scheidet ein feines, krystallinisches Pulver ab. In diesem Augenblick enthält die Fl. das Sulfit $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot nH_2O$. Beim Kochen vermehrt sich der Nd. unter starkem Stoßen; nach dem Erkalten wird filtriert und auf Ton getrocknet. Das so gewonnene Hypovanadinsäurehydrat, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, bildet ein rosafarbenes Krystallpulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 823—25. [26/11*. 1906].) DÜSTERBEHN.

The Svedberg, *Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen*. II. (cf. S. 148.) Der Vf. hatte experimentell gefunden, daß für die Eigenbewegung der Kolloidpartikeln die Amplitude umgekehrt proportional der Schwingungszeit und eine hyperbolische Funktion der Viskosität des Lösungsmittels ist. Diese letzte Formel ist schon von EINSTEIN aus der molekul. Theorie der Wärme berechnet worden (Ann. der Physik [4] 17. 549; 19. 289; C. 1906. I. 1075). Die nach der EINSTEIN'schen Formel in absolutem Maße berechneten Amplitudenwerte sind zwar nicht identisch mit den gefundenen, aber in allen Lösungsmitteln ihnen proportional, u. zwar ist stets A gef. : A ber. etwa = 6,5. EINSTEIN hatte seinerzeit hervorgehoben, daß eine experimentelle Bestätigung seiner Formeln beweisen würde, daß die Formeln der Thermodynamik schon für mkr. sichtbare Räume nicht mehr gültig sind. Dieses Ergebnis ist jedenfalls sehr beachtenswert. (Z. f. Elektroch. 12. 909—10. 21/12. [5/12.] 1906. Upsala. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Gervaise Le Bas, *Eine Beziehung zwischen den Atomvolumina einiger Verbindungen an ihren Schmelzpunkten und ihren Wertigkeiten. Interpretation mit Hilfe der Barlow-Popeschen Theorie*. Die Molekularvolumina der Paraffine und Alkohole können genau nach der Formel $M \cdot V = 6nS + 2S$ berechnet werden, wenn S eine Konstante, und zwar = 2,790 ist, und n die Anzahl der C-Atome bedeutet. S ist ein Maß für das Volumen von H. C hat demnach das Volumen $4S$. Für Alkohole bis herauf zum Octadecylalkohol, $C_{18}H_{38}OH$, gilt die analoge Gleichung $M \cdot V = 6nS + 4S$. S hat denselben Zahlenwert wie bei den Paraffinen, O hat das Volumen $2S$. Diese Ergebnisse lassen sich mittels der BARLOW-POPESchen Theorie erklären (cf. S. 2). (Proceedings Chem. Soc. 22. 322. [20/12.* 1906].) SACKUR.

K. Seidorenko, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobutylene*. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß bei der Einw. von N_2O_4 auf Isobutylene ein fl. u. Isobutyldiamin reduzierbares Prod. und eine farblose, krystallinische Verb., $C_4H_8N_2O_4$, vom F. 104° erhalten wurden. Die im nachfolgenden beschriebene Arbeit ist der Einw. von salpetriger S. (aus As_2O_3 und HNO_3) auf Isobutylene gewidmet. — Zu einer äth. Lsg. des letzteren wird unter sorgfältiger Kühlung allmählich eine Lsg. von salpetriger S. in Ä. hinzugeben, und zwar etwas weniger als der Theorie von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. KW-stoff entspricht. Es scheidet sich nach und nach eine farblose, krystallinische Verb., $C_4H_8N_2O_4$, vom F. 80 — $80,2^\circ$ aus,

welche sich, wenn auch schwierig, durch $\text{Sn} + \text{HCl}$ zu *Isobutylendiamin* reduzieren läßt. Die farblose, krystallinische Verb. schmilzt zu einer blauen M. u. löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit blauer Farbe. Das krystallinische Prod. resultiert in geringer M. — höchstens 2,5 g aus 15 g Isobutylen —; in reichlicher Menge erhält man ein blaues, fl. Produkt, das ebenfalls durch $\text{Sn} + \text{HCl}$ zu Isobutylendiamin reduzierbar ist. Das krystallinische Nitrosit ist höchst wahrscheinlich ein Polymeres des blauen, fl. Prod.

Die Reduzierbarkeit der einfacheren Nitrosite hängt von der Ggw. der Gruppe $\text{CH}_2=\text{C}$ ab. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 955—58. 12/12. 1906. Moskva. Analyt. Lab. d. Techn. Hochschule.) LUTZ.

V. Auger, *Über die Esterifizierung des Arsenigsäureanhydrids durch Alkohole und Phenol*. As_2O_3 wird beim Erhitzen mit Alkoholen oder Phenol esterifiziert, doch ist die Esterbildung wegen der hydrolysierenden Wrkg. des gleichzeitig entstehenden W. für gewöhnlich nur eine sehr geringe. Zur Darst. der Arsenigsäureester muß daher das W. in dem Maße seiner B. entfernt werden, was bei den höheren Alkoholen und beim Phenol durch fraktionierte Dest., bei den niederen Alkoholen durch Überleiten des dampfförmigen W.-A.-Gemisches über Calciumcarbid erreicht wird. — *Propylarsenit*, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Kp. 217°. — *Norm. Butylarsenit*, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, Kp. 263°. — *Isobutylarsenit*, Kp. 242°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 907—9. [3/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XVI. Die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen*. Der Vf. gibt eine Zusammenfassung der früher (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 37. 1119; 38. 109. 124; C. 1906. I. 738; II. 312. 313) mitgeteilten Daten über die Nitrierung von gesättigten KW-stoffen mit zwei Isopropylgruppen. Auch die Regelmäßigkeiten in den physikalischen Eigenschaften der Nitro- und Aminoderivate dieser KW-stoffe werden erörtert. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 949—55. 12/12. [18/5.] 1906. Kiew. Lab. d. Poly. Inst.) LUTZ.

Marcel Sommelet, *Über die Äther der Glykolsäurenitrile*. Läßt man auf Chlormethyläthyläther, $\text{ClCH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, besser noch AgCN einwirken, so erhält man glatt Äthoxyacetonitril. In gleicher Weise reagiert AgCN auf den Chlormethylpropyl-, -isobutyl- und -isoamyläther, während die Darst. des Methoxyacetonitrils nur bei Anwendung von $\text{Hg}(\text{ON})_2$ gelingt. — *Methoxyacetonitril*, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, aus 125 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 40 g Chlormethoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, farblose Fl., Kp. 120°, Geruch an den des Äthylformiate erinnernd. — *Äthoxyacetonitril*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, Kp.₇₆₀. 135,4°. *Äthoxyessigester*, Kp. 156—157°. *Äthoxyacetamid*, F. 82°. *Äthoxythioacetamid*, F. 81°. — *Propoxyacetonitril*, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp.₇₆₀. 151—152°. *Thioamid*, F. 63°. — *Isobutoxyacetonitril*, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, farblose Fl., Kp.₄₄. 80—82°. *Thioamid*, F. 60—61°. *Isoamylacetonitril*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, farblose, etwas ölige Fl. von ziemlich kräftigem Geruch, Kp.₄₄. 99°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 827—28. [26/11*. 1906].) DÜSTERBEHN.

D. Gauthier, *Darstellungsmethode der Oxynitrile ROCH_2ON* . In gleicher Weise wie SOMMELET (siehe vorst. Ref.) hat Vf. durch Einw. von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oder Cu_2CN auf die Mono-chloräther $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ dieselben Oxynitrile dargestellt. *Methylglykolsäurenitril*, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, Kp. 118—119°. *Propylglykolsäurenitril*, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, Kp. 147—148°. *Isobutylglykolsäurenitril*, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, Kp. 158—160°. *Amylglykolsäurenitril*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, Kp. 183—184°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 831—32. [26/11*. 1906].) DÜSTERBEHN.

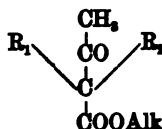
L. J. Simon und G. Chavanne, *Einwirkung der Aldehydreagenzien auf den Glyoxylsäureäthylester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 51; C. 1906. II. 598.) Phenylhydrazinchlorhydrat reagiert augenblicklich mit Glyoxylsäureäthylester unter B. des *Phenylhydrazons*, $C_6H_5 \cdot NH : N : CH \cdot COOC_2H_5$, blaßgelbe, trikline, stark doppelbrechende Krystalle aus verd. A. oder Aceton, F. 131° , sd. im Vakuum unz. bei etwa 170° , unl. in k. W. Durch alkoh. Kalilauge wird der Hydrasonester glatt zur korrespondierenden freien Säure verseift. Aus der konz. Reaktionsfl. krystallisiert das in A. sl., in W. sl. K-Salz $C_6H_5 \cdot NH : N : CH \cdot COOK + \frac{1}{2} C_2H_5OH$ aus. Beim Auflösen des Hydrasonesters in kalter, alkoh. Kalilauge erstarrt die Lsg. plötzlich zu einer festen Masse von gelblich weißen Krystallen des K-Salzes $C_6H_5 \cdot NH : N : CK \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot NH : N : CH \cdot COOC_2H_5$; dieses Salz geht weiterhin in das oben erwähnte K-Salz über. Die freie Hydrasonsäure, $C_6H_5 \cdot NH : N : CH \cdot COOH$, welche sich durch Alkalien titrieren läßt, zers. sich, ohne zu schm., u. zwar ist die Zersetzungstemperatur von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Durch sd. W. wird diese Säure ebenfalls zers.; in konz. H_2SO_4 löst sie sich mit schwacher Färbung, die auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ in Rot übergeht.

Das durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Glyoxylsäureäthylester entstehende *Oxim*, $HO : N : CH \cdot COOC_2H_5$, krystallisiert aus einem Gemisch von Ä. und PAe. in harten, sehr zerfließlichen Nadeln, F. 35° , $K_{15} 115^\circ$, $K_{15} 110-111^\circ$, l. in den üblichen Lösungsmitteln, ist identisch mit dem von BOUVEAULT u. WAHL durch Einw. von Nitrosylsulfat auf Acetessigester erhaltenen Prod. Besitzt saure Rk., läßt sich aber nicht titrieren. In der nahezu neutralisierten Lsg. ruft $AgNO_3$ einen gelblich weißen, in NH_3 und HNO_3 l. Nd. hervor, der am Licht langsam, in der sd. Mutterlauge rasch reduziert wird. Die durch Verseifen des Esters mittels verd. Kalilauge erhaltene freie Oximsäure, $HO : N : CH \cdot COOH$, zers. sich, ohne zu schm., zwischen 130 u. 140° , je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Beim Auflösen des Oximesters in wss. NH_3 erhält man das *Amid*, $HO : N : CH \cdot CONH_2$, farblose, durchscheinende, rhombische Blättchen aus W., zers. sich bei 126° , ll. in W. Die konz. wss. Lsg. bildet mit $AgNO_3$ eine krystallinische Doppelverb.

Das auf analoge Weise erhältliche *Semicarbazon*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot COOC_2H_5$, schm. unter Zers. bei 228° (Hg-Bad), ist anscheinend in fast allen Lösungsmitteln unl., l. dagegen in sd. W. unter beginnender Verseifung. Die durch Auflösen des Esters in verd. Kalilauge darstellbare freie Säure $NH_2 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot COOH$, welche durch Alkalien titrierbar ist, zers. sich bei 258° (Hg-Bad). Durch Erhitzen des Semicarbazonesters mit wss. NH_3 erhält man das *Amid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot CONH_2$, weiße Krystallmasse, zers. sich bei $217-218^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 904-7. [3/12.* 1906.] DÜSTERBEHN.)

Hans Meyer, *Über disubstituierte Acetessig- und Malonsäureester*. Der Vf. verfolgte weiter die Einw. von Ammoniak. I. Auf Dialkylacetessigester. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 198; Monatshefte f. Chemie 27. 31; C. 1906. I. 747. 1235.) Von *Diäthylacetessigsäureäthylester* wird bei wochenlangem Schütteln mit konz. NH_3 nur ein geringer Teil zum unbeständigen NH_4 -Salz verseift. — *Dimethylacetessigsäuremethylester* (Verseifungskonstante $K = 2,25$ nach KARL WAGNER) löst sich nach wenig Sekunden in viel NH_3 vollkommen unter B. von *Dimethylacetessigsäureamid*; farblose Krystalle (aus W.), F. $120-121^\circ$, wl. in k. A. von 96% , oder Bzl. — *Methyläthylacetessigsäureäthylester*; wird durch Schütteln mit NH_3 zum größten Teil in das *Amid*, $C_7H_{15}O_2N$, verwandelt; geruchlose, kompakte Krystalle (aus W.), F. $123-124^\circ$, ll. in Ä. und Chlf. — *Dimethylacetessigsäureäthylester*. Das Präparat dieses Namens von KAHLBAUM ist fast reiner Methylester. Zur Darst. behandelt man Acetessigester in absolut alkoh. Lsg. mit 1 Mol. Na-Äthylat und Methyljodid, fraktioniert den Methylacetessigester sorgfältig, trägt ihn in einen

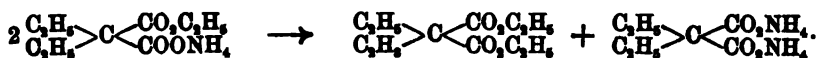
großen Überschuß von A. ein, bringt die berechnete Menge von verd. Methylat unter Abkühlen zu, setzt langsam eine Mischung von etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid mit absol. Äthylalkohol unter Kühlung mit W. zu, läßt, nachdem alles CH_3J eingetragen ist, 12 Stunden stehen, gibt, wenn die Fl. noch nicht neutral geworden ist, Methyljodid zu, dest. die Hauptmenge von A. und CH_3J ab und versetzt mit W. Kp. 182—183°. Verseifungskonstante $K = 0,76$ (nach K. WAGNER), l. in NH_3 unter B. des Amids. — *Diäthylacessigsäuremethylester*, Öl; Kp. 207°; wird von wss. NH_3 nur teilweise verseift.



Das Ergebnis ist, daß nebensteh. System mit NH_3 dann Amid liefert, wenn mindestens 1 CH_3 im Kern vorhanden ist, gleichgültig, ob Äthyl- oder Methylester vorliegt. Leichter erfolgt die Umsetzung, wenn eines der Radikale H ist. — *Äthylacessigsäureäthyl- u. -methylester* werden von NH_3 sofort gel. u. in das Amid (farblose Nadeln aus Bzl.; F. 95—96° aus A.; ll. in Methylalkohol) verwandelt; der Methylester hat größere Mengen NH_3 dazu notwendig. — *Benzylacessigsäureäthylester* geht mit NH_3 in 2 Tagen in das Amid (F. 150—151°) über. — *Benzylmethy lacessigsäureäthylester* (Kp. 291—293° kor.) gibt nach 6 Tagen unter bemerkenswerter Spaltung Ammoniumacetat und *Methylbenzylacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CONH}_2$; F. 109°. — *Methylbenzylacessigsäure* hat Kp. 275—277°.

II. Einw. von NH_3 auf höher substituierte Malonsäureester. *Diallylmalonsäurediäthylester* reagiert nicht mit NH_3 ; der *Dimethylester*, $(\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ (schwach birnenartig riechendes Öl, Kp. 235° kor.), gibt mit NH_3 *Diallylmalonsäureamid* (Krystalle aus wenig W., F. 201—202°, gibt die Biurettrk.) und NH_4 -Salz. — *Methylpropylmalonsäurediäthylester* reagiert nicht mit NH_3 ; der *Methylester* (Kp. 206—209° Therm. i. D., riecht wie Ruta graveolens) gibt mit NH_3 das *Diamid* (Krystalle aus W., F. 182°), NH_4 -Salz und ein sublimierendes Prod. vom F. 67° (Amidosäureester?). — *Benzylmalonsäurediäthylester* gibt mit NH_3 rasch das *Amid* (F. 225°). — *Methylbenzylmalonsäurediäthylester* reagiert nicht mit NH_3 , dagegen der *Dimethylester* (große, angenehm riechende Tafeln aus Ä., F. 63°) unter B. von *Diamid* (büschelförmig vereinigte Nadeln, F. 202—203°) und NH_4 -Salz.

III. Weitere Ester und NH_3 . *Cetylmalonsäuremethylester*; Krystalle (aus Ä.), F. 44°, wird von NH_3 wochenlang nicht angegriffen. — *Triphenylacessigsäuremethylester*; Darst. aus in Methylalkohol suspendierter Triphenylacessigsäure und äth. Diazomethanlg.; Krystalle (aus Methylalkohol), F. 182°, wl. in Ä.; wird von NH_3 bei 120° nicht angegriffen. — *Diäthylmalonsäurediäthylester* gibt mit NH_3 nach mehreren Monaten das NH_4 -Salz des sauren Esters, das aber analog vielen anderen sauren Estern substituierter Malonsäuren in ein Gemisch gleicher Moleküle Diäthylester und Diammoniumsals übergeht:



(Monatshefte f. Chemie 27. 1063—96. 30/11. [12/7.*] 1906. Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

Alfr. Ekbohm, *Zur Frage über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Cholsäure*. Nach den Unters. von MYLIUS, VAHLEN und PREGL entsteht bei der Reduktion von *Cholsäure* immer *Desoxycholsäure*. Vf. wiederholte das Fäulnisexperiment von MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 374) wie die Verss. VAHLENS mit NH_3 u. Zinkstaub, wie auch die mit Zink u. Essigsäure (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 99; C. 97. I. 867), konnte aber niemals *Desoxycholsäure* erhalten. Bei den alkal. Reduktionsverss. wurde unveränderte *Cholsäure*, in denen mit Zink u. Essigsäure wie

in denen mit Essigsäure allein wurden nur Acetylderivate zurückgewonnen. Bei Einw. von metallischem Na u. 99%, ig. sd. A. konnte auch das ursprüngliche Material fast vollständig zurückgewonnen werden. Über die experimentellen Einzelheiten s. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 97—124. 22/12. [29/10.] 1906. Upsala. Med.-chem. Lab.)
ROMA.

Fr. Kutscher, *Zweite Notiz sur Kenntnis des Novains* (vgl. S. 153). Um aus den Rückständen des mit Baryt destillierten Novains charakteristische Spaltungsprodd. zu isolieren, säuert man jene stark mit H_2SO_4 an und erschöpft sie mit Ä.; der Ä. nimmt dann mehrere SS., unter anderen auch *Bernsteinsäure*, auf. Die Bernsteinsäure konnte durch Analyse und F. charakterisiert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 250. 22/12. [3/12.] 1906. Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) ROMA.

Victor Herbert Veley, *Die mit Hilfe von Methylorange bestimmten Affinitätskonstanten der Aminocarbon- und der Aminosulfosäuren*. Die auf S. 63 referierte Methode wird zur Unters. der Aminocarbon- u. der Aminosulfosäuren benutzt. Es bestätigen sich wieder dieselben Gesetze: $y = kx$ oder $y = kx - b$ oder das logarithmische $\log y = \log k + x \log a$. Die aliphatischen Aminocarbonsäuren verhalten sich wie neutrale Stoffe, und ihre salzsauren Salze sind bei der benutzten Verdünnung vollständig hydrolysiert. *Asparaginsäure*, die eine höhere Affinitätskonstante als *Bernsteinsäure* besitzt, und *Kakodylsäure* sind amphotere Elektrolyte. Die *Aminobenzoesäuren* haben sauren Charakter, und die an ihnen vorgenommenen Messungen stehen im Einklang zu den nach der elektrolytischen Methode von WINKELBLECH erhaltenen. *Sulfanilsäure* (1,4) gehorcht dem logarithmischen Gesetz, während *Metanilsäure* (1,3) merkwürdigerweise dem linearen folgt. Die Einführung einer 2. Sulfogruppe vermindert den sauren Charakter. Eine eingehende Unters. von 18 Gliedern der *Naphthylaminmono-* u. *-disulfosäuren* zeigen, daß die 2- und 7-Stellung eine sterische „Förderung“, während die 8-Stellung eine sterische „Hinderung“ hervorruft. (Proceedings Chem. Soc. 22. 313—14. [20/12. 1906.*])
SACKUR.

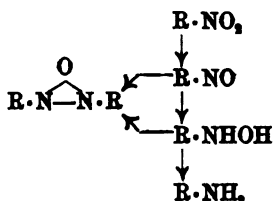
P. Lemoult, *Carbylamine und Nitrile*. Für das *Methylcarbylamin*, Kp. 59,6°, bestimmte Vf. die molekulare Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) zu 318,7 Cal., die Bildungswärme zu —26,7 Cal., für das *Äthylcarbylamin*, Kp. 78,1°, zu 479,20, bzw. —23,80 Cal. Diese beiden Carbylamine sind leicht explodierende, stark exothermische Verbb. — Die Berechnung der Verbrennungswärmen ergibt beim Methylcarbylamin eine gegen den experimentell gefundenen Wert um 15,7, beim Äthylcarbylamin um 19,2 Cal. zu niedrige Zahl, so daß bei den Carbylaminen +17 Cal. für den diesen Verbb. eigentümlichen Energieüberschuß in die Rechnung eingesetzt werden müssen. Für die *Cyanwasserstoffsäure* berechnet sich die Verbrennungswärme zu 153 Cal., wenn man diese Säure als ein Carbylamin, dagegen zu 146 Cal., wenn man sie als ein Nitril auffaßt. Da BERTHELOT als Verbrennungswärme der HCN 153,6 Cal. gefunden hat, so ist die HCN als Carbylamin, $C(HN)$, aufzufassen.

Die Hydratation der beiden Carbylamine in Ameisensäure und Amin ruft beim Methylcarbylamin einen thermischen Effekt von —1,1, beim Äthylcarbylamin einen solchen von +7,5 Cal. hervor. Für die erste Phase dieser Hydratation — B. von substituierten Formamiden — berechnet sich eine Entw. von ca. 20, bzw. 23 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 902—4. [3/12.* 1906.])
DÜSTERBEHN.

Giacomo Ciamician und Paolo Silber, *Zur Reduktion des Nitrobenzols durch aliphatische Alkohole im Licht*. (Vergl. S. 91 und 238.) Bei der Reduktion des Nitrobenzols durch Alkohole (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 375; Ber. 28*

Dtsch. Chem. Ges. 38. 3813; C. 1905. II. 1725. 1726) nahmen Vf. an, daß die dabei erhaltenen *Chinolinbasen* aus dem Anilin durch Lichtwirkung entstanden wären. Diese Annahme bestätigte sich aber nicht. Denn ein ein ganzes Jahr dem Licht ausgesetztes Gemisch aus 70 g Anilin u. 70 g Paraldehyd ergab nach Zusatz von Pikrinsäure ausschließlich *Anilinpikrat*, F. 193°. Danach war zu erwarten, daß bei der Verarbeitung des Rk.-Prod. von Nitrobenzol und A. bei Abwesenheit von SS. keine Chinolinbasen entstehen würden. Vf. vermochten auch in dem belichteten Gemisch von Nitrobenzol und A. die B. von Chinaldin bis auf geringe Spuren zu verhindern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4343—44. 29/12. [6/12.] 1906. Bologna.) ROTH-Cöthen.

K. Brand, *Schwefelammonium und die Sulfide des Natriums als partielle Reduktionsmittel für aromatische Dinitro- und Polynitroverbindungen*. Nach FLÜRSCHHEIM (J. f. pr. Chem. [2] 71. 497; C. 1905. II. 545) entstehen bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Schwefelammonium als Zwischenprodd. keine Nitroso-, bzw. Hydroxylaminoderivate, sondern der O der NO₂-Gruppe wird zunächst durch S und dieser dann durch H ersetzt unter B. des Endprod. m-Nitroanilin; bei der Reduktion mit Natriumsulfid aber sollen sich die normalen Reaktionszwischenprodd. bilden, weshalb auch das Endprod. normalerweise m-Dinitroazoxybenzol ist. Der Vf. hält diese Erklärung für das Auftreten verschiedener Endprodd. nicht für wahrscheinlich, da es ihm gelungen ist, das m-Dinitrobenzol in geringer Menge auch mittels NH₄SH zu einem typischen Zwischenprod., dem m-Nitrophenylhydroxylamin, zu reduzieren. Die verschiedene Reduktionswirkung des Natriumsulfids und



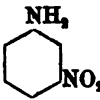
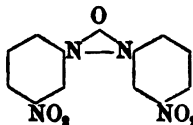
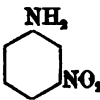
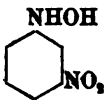
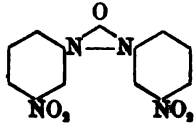
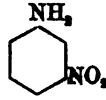
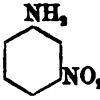
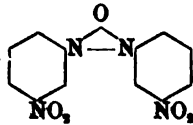
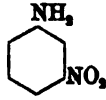
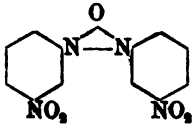
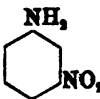
Schwefelammoniums (NH₄SH u. NH₄SNH₂) dürfte wohl auf die viel höhere Hydroxylionenkonzentration der Na₂S-Lsg. gegenüber derjenigen in einer äquivalenten Schwefelammoniumlsg. zurückzuführen sein. In dieser stark alkal. Lsg. verläuft nach dem nebenstehenden HABERSchen Schema (vgl. Z. f. physik. Ch. 32. 271; C. 1900. I. 579) die Kondensation zwischen Nitroso- u. Hydroxylaminderivat schneller als die Weiter-

reduktion des letzteren zum Amin, weshalb die Azoxyverb. das Hauptprod. sein muß. Bei Ammoniumsulfid-, bzw. -hydrosulfidlsg., in denen die OH-Ionenkonzentrationen nur etwa den 26. Teil beträgt, ist die Geschwindigkeit der Reduktion des Hydroxylaminderivats zum Amin viel größer als die Geschwindigkeit der Azoxybildung, und so wird m-Nitroanilin zum Hauptprodukt. Beschränkt man bei Natriumsulfid die Wrkg. der OH-Ionen ein, z. B. durch Reduktion in einer Mischung von A. und Essigester, so entsteht auch hier hauptsächlich m-Nitroanilin u. m-Dinitroazoxybenzol nur als Nebenprod. Entsprechend der geringeren Hydroxylionenkonzentrationen (vergl. KÜSTER und HEBERLEIN, Z. f. anorg. Ch. 43. 53; C. 1905. I. 497) reagieren auch Natriumhydrosulfid- und -polysulfidlsgg. mit m-Dinitrobenzol. Die gesamten Resultate enthält die Tabelle auf folgender Seite.

Der im Laboratorium zur partiellen Reduktion der NO₂-Gruppen üblichen Methode mit Schwefelammonium ist die *Reduktion mit Natriumhydrosulfid* in vielen Fällen vorzuziehen. Dessen Reduktionswert ist ein viel größerer, außerdem scheidet sich bei NaHS kein S ab.

Experimenteller Teil. Vergl. den theoretischen Teil und das Original. m-Dinitrobenzol des Handels enthält o- und p-Dinitrobenzol, Nitrobenzol u. höher nitrierte Prodd. (Pikrinsäure) und wird von verd. HCl in der Hitze etwas aufgenommen und beim Abkühlen wieder ausgeschieden. — Zur Darst. von m-Nitroanilin aus m-Dinitrobenzol ist das Natriumhydrosulfid dem Schwefelammonium

vorzuschieben; man löst 17 g m-Dinitrobenzol in 150—170 ccm A. fügt allmählich zur kochenden Lsg. $1\frac{1}{2}$ Mol. NaSH-Lsg., destilliert nach Beendigung der Rk. den A. ab, gießt in wenig W., saugt ab und schüttelt das Filtrat mit A. aus, der noch m-Nitroanilin aufnimmt. Das Filtrat hinterläßt beim Eindampfen Natriumthiosulfat. — Bei allen Reduktionen des m-Dinitrobenzols wurden auch Spuren von m-Phenylendiamin erhalten, die mit Hilfe der Bismarekbraunrk. nachgewiesen wurden.

	Hauptprodukt	Nebenprodukt
I. Ammoniumsulfid. $(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{NH}_3 + \text{S} + 2\text{H}$ $2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} =$ $2\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}.$		 nur bei einem Versuch in ganz geringen Spuren nachweisbar.
II. Ammoniumhydrosulfid. $\text{NH}_4\text{SH} = \text{NH}_3 + \text{S} + 2\text{H}$ $2\text{NH}_4\text{SH} + 3\text{H}_2\text{O} =$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}.$		bei vorsichtiger Reduktion: 
III. Natriumsulfid. Konzentration der OH-Ionen 0,0396, Hydrolyse 86,4%, $2\text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} =$ $2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}.$		
IV. Natriumhydrosulfid. Konzentration der OH-Ionen 0,00015. Hydrolyse 0,15%, $2\text{NaSH} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}.$		Spuren von: 
V. Natriumdisulfid.⁵⁾ Konzentration der OH-Ionen 0,0298, Hydrolyse 64,6%, $\text{Na}_2\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 6\text{H}.$	 87%	 5,5%
VI. Natriumpentasulfid. Konzentration der OH-Ionen 0,00285, Hydrolyse 5,7%, $\text{Na}_2\text{S}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 6\text{H} + 3\text{S}.$		

⁵⁾ Vgl. BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 121; C. 1901. I. 1363; KUNZ, DRP. 144 809; C. 1903. I. 813.

m-Nitrophenylhydroxylamin gibt für sich mit NaOH sehr rasch m-Dinitrooxybenzol neben anderen Kondensationsprodd. — 2,6-Dinitrotoluol gibt mit A., Essigester und NaSH 2-Amino-6-nitro-1-toluol und Spuren von 2,6-Toluylendiamin, 2,4-Dinitrotoluol gibt hauptsächlich 2-Nitro-4-amino-1-toluol. — 2,4-Dinitroanilin in A. gibt mit NaSH 4-Nitro-1,2-phenylendiamin, feine Nadeln (aus h. Toluol), F. 196—198° und etwas 2-Nitro-1,4-phenylendiamin (F. 137°). — Pikrinsäure in Sodalg. gibt mit NaSH Pikraminsäure, Nadelchen (aus Chlf.); Ausbeute 83—84%, der Theorie. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 449—72. 30/11. [Oktober] 1906. Gießen. Physik.-chem. Inst. von ELBS.)

BLOCH.

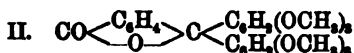
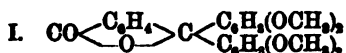
A. Uschakow, *Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diphenylamin in schwefelsaurer Lsg.* Bei der Einw. von H_2O_2 auf Diphenylamin in schwefelsaurer Lsg. erhielt der Vf. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 37. 913; C. 1906. I. 342) zwei amorphe Oxydationsprodd., von denen das eine beim Erhitzen mit Zinkstaub eine krystallinische Verb. vom F. 240° gab. Vf. hat die Bedingungen dieser Reduktionswirkung näher ausgearbeitet. Die günstigste Ausbeute erhält man im Verbrennungsofen, wenn man die Temperatur allmählich steigert und keinen allzu hohen Temperaturgrad wählt (halbgeöffnete Brenner bei geöffneten Kacheln). Diphenylamin gibt bei gleicher Behandlung das krystallinische Prod. nicht. Nähere Untersuchungen zeigten, daß letzteres *Diphenylbensidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ist; Tafelchen vom F. 242° . Man kann annehmen, daß die Endprodd. der Einw. von H_2O_2 auf Diphenylamin in schwefelsaurer Lsg. Kondensationsprodd. der Verb. $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ sind; die H_2SO_4 wirkt hier als Kondensationsmittel. In diesen Kondensationsprodd. sind offenbar OH-Gruppen vorhanden, denn mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ kann man Benzoylderivate erhalten. — Die gleichen Endprodd. erhält man auch, wenn man, anstatt H_2O_2 zu verwenden, die schwefelsaure Lsg. von Diphenylamin der Einw. des elektrischen Stromes unterwirft. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 959 bis 962. 12/12. [19/5.] 1906. Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

William Henry Perkin jr. u. Carl Weizmann, *Einige Derivate des Brenscatechins, Pyrogallols, Benzophenons und von Substanzen, welche den natürlichen Farbstoffen verwandt sind.* Die Arbeit bringt eine Zusammenstellung von Substanzen, die zu verschiedenen Zeiten bei Gelegenheit der Unters. über Brasilin, Hämatoxylin etc. neu dargestellt worden sind. *Veratrol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$. Darst. 100 g Brenscatechin in 200 ccm Methylalkohol werden mit 75 g Dimethylsulfat gemischt, auf -5° gekühlt und schnell mit einer Lsg. von 150 g KOH in 350 ccm W. versetzt, nach ca. 3 Min. verd. und ausgeäthert. Krystallin. Masse. Kp. 205° ; F. 15° . *Dimethylhomobrenscatechin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4$, entsteht analog aus Kreosol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})^4$, mit Dimethylsulfat. Kp. $128-130^\circ$; Kp. 216° . Analog läßt sich auch *Pyrogallol* gut in den *Trimethyläther* verwandeln. — *4,5-Dimethoxy-o-tolylaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2(\text{CHO})^2 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$, entsteht aus 40 g Dimethylhomobrenscatechin, 60 g gepulvertem Aluminiumchlorid u. 40 g wasserfreier Blausäure beim Einleiten von HCl bei -5° . Farblose Nadeln aus Methylalkohol; F. 76° . Riecht vanillinartig. *Semicarbazon*. Blättchen aus Methylalkohol; F. $216-218^\circ$. *Phenylhydrason*. Gelbe Nadeln aus A.; F. 118° . Oxydiert man 4,5-Dimethoxy-o-tolylaldehyd (9 g) mit einer 2%ig. Lsg. von KMnO_4 (22 g) bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man beim Ansäuern der eingegangenen Fl. *4,5-Dimethoxy-o-tolylsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2(\text{COOH})^2$. Nadeln aus W.; F. 145° unter Zers.; swl. in k. W. Aus der Mutterlauge resultiert beim Ausäthern *m-Hemipinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2(\text{OCH}_3)_2$. Harte, farblose Prismen mit Krystallwasser aus W. — *3-Methoxy-o-tolylaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{CHO})^2$, entsteht aus 25 g m-Kresolmethyläther, 30 g wasserfreier Blausäure und 20 g Aluminiumchlorid beim Einleiten von HCl bei -5° . Krystalle aus Methylalkohol. Löst man 1 Mol. dieses Aldehyds in 5 Mol. Essigester und versetzt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. fein verteiltem Natrium, so erhält man *3-Methoxy-o-tolylacrylsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH})^2$. Krystalle aus Eg.; F. 185° ; swl. in k. W., l. in h. W., ll. in Eg. Behandelt man molekulare Mengen von Piperonal u. Resacetophenondimethyläther in äth. Lsg. mit 1 Mol. fein verteilten Natriums, so entsteht *Piperonylidenresacetophenondimethyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$. Gelbe Krystalle aus Eg.; F. 139° . Kondensiert man je 1 Mol. Veratrumäureäthylester und Resacetophenondimethyläther mit 1 Mol. fein verteiltem Natrium, so erhält man *Protocatechuoylresacetophenontetramethyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6 = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot$

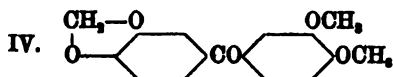
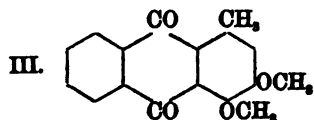
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2)_2$. Krystalle aus Methylalkohol; F. 115° ; ll. in A. Gibt mit FeCl_3 Rotfärbung. — *Gallacetophenondimethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$. Aus 30 g Pyrogalloltrimethyläther in CS_2 mit 16 g Acetylchlorid und 20 g Aluminiumchlorid. Farblose Nadeln aus Methylalkohol; F. 77° . — *Phenylhydrason*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 171° . — *Gallussäuretrimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$, entsteht bequem aus 200 g Gallussäure in 250 ccm Methylalkohol u. 300 g Dimethylsulfat beim Behandeln mit einem großen Überschuß 25%ig. Kalilauge unter Kühlung. Zum Schluß wird nochmals ebensoviel Dimethylsulfat und KOH zugegeben. Krystalle aus Eg. Liefert mit PCl_5 *Trimethylgallylchlorid*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COCl}$. Kp_{16} . 185° . Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. $77-78^\circ$. — *3,4,5-Trimethoxybenzoylacetessigester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus Trimethylgallylchlorid (23 g) in Ä. (150 ccm), Acetessigester (27 g) in Ä. (150 ccm) und einer Lsg. von Natrium (9,2 g) in A. (150 ccm). Krystalle aus Methylalkohol; F. 85° ; ll. in A. und Ä., l. in Kalilauge u. Sodalg. — *3,4,5-Trimethoxybenzoylessigester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus 6 g Trimethoxybenzoylacetessigester beim Schütteln mit 250 ccm W., 10 g Chlorammonium und 50 ccm 15% NH_3 . Blättchen aus Methylalkohol; F. 95° ; ll. in KOH. Liefert eine grüne Cu-Verb. Gibt mit FeCl_3 Rotviolett färbung.

Tetramethoxydiphenylphthalid, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (I.). Aus 1 Mol. Phthalylechlorid in PAe. mit 2 Mol. Veratrol und Aluminiumchlorid. Farblose Nadeln aus Eg.; F. 155° ; unl. in W., Soda und KOH, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe. — *Hexamethoxydiphenylphthalid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (II.). Aus Phthalylechlorid, Pyrogalloltrimethyläther und Aluminiumchlorid. Farblose, mkr. Nadeln aus Eg.; F. 79° . — *2-Methoxy-p-toluylsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{COOCH}_3)$. Aus 2-Hydroxy-p-toluylsäure in KOH beim Schütteln mit Dimethylsulfat. Öl. Kp. $263-265^\circ$. Daneben entsteht etwas freie *2-Methoxy-p-toluylsäure*. Krystalle aus Eg.; F. 103° . — *1,4,5,6-Tetramethoxynaphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Aus 1,4,5,6-Tetrahydroxynaphthalin in Methyl-



alkohol mit Dimethylsulfat und Alkali. Krystalle aus Eg.; F. ca. 170° ; ll. in Eg., Toluol und Xylol. Oxydiert man diese Verb. mit 2%ig. KMnO_4 -Lsg., so entsteht *2,6-Dimethoxyphthalsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Schwefelgelbe Prismen aus W.; F. ca. $183-186^\circ$ unter Zers. Daneben entsteht *2,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$, wl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln. Hellgelbes, krystallinisches Pulver aus Essigsäureanhydrid. F. $260-261^\circ$. Die verd. Lsg. in Essigester fluoresciert blau.

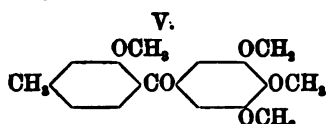
1-Methylalarindimethyläther (*1-Methyl-3,4-dimethoxyanthrachinon*), $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (III.). Aus molekularen Mengen Phthalsäureanhydrid und Dimethylhomobrenzcatechin in



PAe. mit Aluminiumchlorid. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 224° ; wl. in Bzl., PAe. und k. Eg. — *3,4,3',4'-Tetramethoxybensophenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6 = (\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ (bearbeitet von Henry Llewellyn Smith). Aus 20 g Veratrylchlorid, 14 g Veratrol u. 25 g Aluminiumchlorid in CS_2 . Farblose Nadeln aus A.; F. 144° ; l. in Bal. und A., wl. in PAe. Ozim, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$. Krystalle aus A.; F. 145° . — *3',4'-Methylenedioxy-3,4-dimethoxybensophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (IV.) (bearbeitet von Norman Allen Creeth). Aus 18 g Piperonylchlorid u. 14 g Resorcindimethyläther in CS_2

mit 20 g Aluminiumchlorid. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 141—142°; l. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe. *Oxim.* Weiße Krystalle.

4'-Methyl-2-hydroxy-3',3,4-trimethoxybensophenon, $C_{17}H_{18}O_5$ = $CH_3(OCH_3)_2C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)(OCH_3)_2$, und Derivate (bearbeitet von Walther Norman Haworth). Das Keton entsteht aus 54 g 2-Methoxy-p-tolylechlorid und 50 g Pyrogalloltrimethyläther in CS_2 mit 56 g Aluminiumchlorid. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol;



F. 109°; ll. in KOH. Die alkoh. Lag. gibt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. — 4'-Methyl-3',2,3,4-tetramethoxybensophenon, $C_{18}H_{20}O_5$ = $CH_3(OCH_3)_4C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(OCH_3)_2$. Aus vorstehender Verb. in alkal. Lag. beim Schütteln mit Dimethylsulfat.

Krystalle aus Methylalkohol. F. 78°; unl. in Alkali. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — 4'-Methyl-1',3,4,5-tetramethoxybensophenon, $C_{18}H_{20}O_5$ (V.?). Aus m-Tolylmethyläther und Trimethylgallussäurechlorid mit Aluminiumchlorid. Braune Platten aus Methylalkohol; F. 97°; unl. in Alkali.

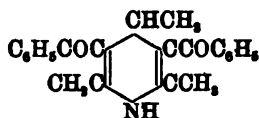
3,4,3',4',5'-Pentamethoxybensophenon, $C_{18}H_{20}O_6$ = $(CH_3O)_5C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(OCH_3)_2$, und Derivate (bearbeitet von Jonathan Naylor). Aus 23 g Trimethylgallussäurechlorid, 14 g Veratrol und 23 g Aluminiumchlorid in CS_2 . Hellachsfarbige Krystalle aus Methylalkohol; F. 119—120°. *Oxim.* $C_{18}H_{21}O_6N$. Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 143°.

2-Hydroxy-3,4,3',4',5'-pentamethoxybensophenon, $C_{18}H_{20}O_6$ = $(CH_3O)_5C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)(OCH_3)_2$, und Derivate (bearbeitet von Victor John Harding). Aus 39 g Trimethylgallussäurechlorid, 31 g Pyrogalloltrimethyläther und 30 g Aluminiumchlorid in CS_2 . Krystalle aus Methylalkohol; F. 133—134°; l. Alkali mit intensiv gelber Farbe. Die alkoh. Lag. gibt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. *Oxim.* $C_{18}H_{21}O_6N$. Fedrige Krystalle aus A.; F. 178—179°. — 2,3,4,3',4',5'-Hexamethoxybensophenon, $C_{19}H_{22}O_7$. Aus vorstehender Verb. mit Alkali und Dimethylsulfat. Prismen aus Methylalkohol. F. 121°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. (Proceedings Chem. Soc. 22. 269. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1649—65. November 1906. Manchester. Univ.)

POSNER.

Giovanni Issoglio, *Derivate des Benzoylacetons*. Bei der Kondensation von Benzoylacetone und Acetaldehyd bei Ggw. von konz. NH_3 reagiert ersteres immer in der Enolform $CH_3C(OH) : C(H)(COC_6H_5)$ als α -Benzoyl- β -oxypropylen u. liefert, analog den Beobachtungen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1637; LIEBIGS Ann. 215. 1) u. KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 281. 104; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 743; 33. 3806; 36. 3131) *Dibenzoyldihydrokollidin* u. β -Äthylidenäbenzoylketon, ferner aber noch als Hauptprod. *Dibenzoyldiisopropylamin*, $[C_6H_5COCH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2NH$, dessen B. noch der Erklärung bedarf, wenn auch wahrscheinlich ein unbeständiges, ungesättigtes Zwischenprod. etwa der Formel $C_6H_5CO \cdot CH : C(CH_3)_2 \cdot NH(CH_3)C : CH \cdot COC_6H_5$ anzunehmen ist, das durch den sich oxydierenden Aldehyd reduziert wird.

Experimenteller Teil. (Vgl. Vf. Estr. aus Atti della R. Accad. delle Sci. di Torino 40; C. 1905. II. 336.) 10 g Benzoyl-



acetone (1 Mol.) werden mit 4 g Acetaldehyd (1 Mol.) und 15 ccm 22°/ig. NH_3 stehen gelassen. Durch Dest. im H_2O -Dampfstrom wurden aus dem Rk.-Gemisch isoliert: a) β, β' -Dibenzoyldihydrokollidin (β, β' -Dibenzoyl-N- γ -dihydro- α, α' -trimethylpyri-

din), $C_{23}H_{21}O_2N$ (s. nebenstehende Formel) (Ausbeute 15% des angewandten Benzoylacetons). Gelbliche Nadeln (aus A.), F. 238—239°, unl. in A., wl. in Aceton, Chlf. und Bzl.; 1 Tl. l. in 37 Tln. sd. A., fast unl. in verd. A. Färbt sich mit konz.

H₂SO₄, rot, mit ERDMANN'schem Reaktiv gelbrot u. mit dem von FROEHDE rot. Zers. sich mit sd. HCl, D. 1,12, in NH₃, Benzoesäure u. Dimethylcyclohexanon. b) *β*-Äthylidendibenzoylketon, C₂₁H₂₂O₄ = CH₃·C(OH):C(COC₆H₅)CH(CH₃)CH(CH₃CO)C₆H₅COO (aus 60%ig. A.), weiße Nadeln, F. 134°, ll. in absol. A., Chlf., Aceton, unl. in W. Färbt sich in verd. alkoh. Lsg. mit FeCl₃ rotviolett und gibt mit alkoh. NH₃ eine Verb. wohl der Formel CH₃·C(NH₂):C(COC₆H₅)CH(CH₃)CH(CH₃CO)C(COC₆H₅)₂, F. 240° unter Zers., und die Verb., F. 134°, zurückbildend. Das nach KNOEVENAGEL bereitete *α*-Äthylidendibenzoylketon schm. bei 181°. c) *Dibenzoyldiisopropylamin*, C₂₀H₂₂O₂N = [(CH₃)CH(CH₃CO)C₆H₅]₂NH, farblose, tafelförmige, trimetrische Kristalle, F. 127°, l. in A., Bal., Chlf., wl. in Ä., fast unl. in W.; Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 274 und 291, ber. 309. Diese Verb. wurde auch aus 2 g Benzoylaceton, 0,5 g Acetaldehyd u. 10 ccm 20%ig. NH₃ erhalten. Pt-Salz, (C₂₀H₂₂O₂N)₂·H₂PtCl₆, aus W. amorphe M., F. 198°. *Pikrat*, C₂₀H₂₂O₂N₂·C₆H₄O₆N₂, u. Mk. Nadeln, F. 192° unter Zers. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Sci. di Torino 41. 17 SS. 27/5. 1906. Turin. Univ.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Aminobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure*. Bei diesen SS. zeigte sich die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit eher der freien als der gesamten HCl-Konzentration proportional (vgl. Monatshefte f. Chemie 27. 543; C. 1906. II. 777). Die Vers.-Methode war die in der früheren Arbeit angegebene. Die Veresterungsverss. bei der *o*-Aminobenzoesäure zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die gesamte, wahrscheinlich auch als die freie HCl-Konzentration zunimmt. In wasserarmem A. findet keine, in wasserreichem A. aber Verseifung des *o*-Aminobenzoesäureäthylesters statt. — Von *m*-Aminobenzoesäure lösen sich in A. von 99,7 Gewichtsprozent bei 25° 0,2014 Mol. im l, also 0,276 g in 10 ccm; in einer Lsg., die 0,668 Mol. HCl, 0,0613 Mol. Aminosäure und 1 Mol. W. im l enthält, trat Ausscheidung von Chlorhydrat ein, während bei gleicher Aminosäurekonzentration und nur 0,52 Mol. W. noch keine Ausscheidung stattfand. Die Veresterungsmessungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die HCl-Konzentration in wasserarmem und wasserreichem A. wächst.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich in analoger Weise wie bei der Benzoesäure als Funktionen von Wassergehalt und freier HCl-Konzentration (*c'*) darstellen, und es wurde so die Formel:

$$\frac{1}{k} = 0,87 + \frac{21,35}{c'} + \frac{0,6088}{c'^2} + \left(75,62 - \frac{43,09}{c'} + \frac{22,66}{c'^2}\right)w + \left(-223,0 + \frac{190,5}{c'} - \frac{6,713}{c'^2}\right)w^2$$

bestimmt. Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0,02$ und $1,15$, sowie für freie HCl-Konzentrationen zwischen $c' = 0,1$ und $0,6$ ($c' = c - A$ vgl. oben erwähntes Ref.), ferner für $c' = 0,6$ auch noch bis $w = 2,5$. Die Aminosäure war dabei 0,5–0,6-n.

Die *p*-Aminosäure verhält sich im ganzen analog wie die *m*-S. Für Werte $c' = 0,24$ – $0,62$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr der freien HCl-Konzentration proportional. In wasserhaltigem A. ist das Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten sowohl rascher, als die gesamte, als auch die freie HCl-Konzentration. Die Verseifungsgeschwindigkeit der *p*-Aminobenzoesäure ist im Verhältnis zur Veresterungsgeschwindigkeit sehr klein. Im Gleichgewicht sind 98% Ester 2% Aminosäure.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt läßt sich

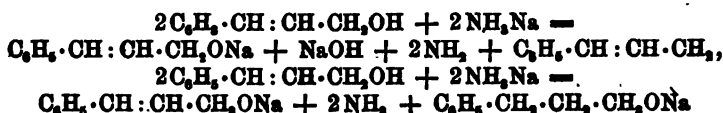
durch eine Formel für die Konzentration $w = 0,02$ und $1,34$, sowie für $c' = 0,1$ und $0,8$ und für $c = 0,6$ auch bis $w = 2,4$ berechnen. In einer Tabelle des Originals stellt Vf. die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure, der Nitro- und Aminobenzoesäuren durch alkoh. HCl zusammen. Dabei fällt auf, daß die Aminogruppe in o-Stellung stärker, als die Nitrogruppe wirkt, während sie in m- und p-Stellung beträchtlich weniger verzögernd wirkt, als die Nitrogruppe. (Monatshefte f. Chemie 27. 997—1044. 30/11. [12/7.] 1906. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

John Johnston, *Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. I. Methylidivate der p-Aminobenzoesäure und des Glycins.* (Z. physik. Ch. 57. 557—73. 8/1. 1907. — C. 1906. II. 1006.) MEUSSER.

Alexander Charles Cumming, *Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. II. Methylidivate von o- und m-Aminobenzoesäure.* (Z. f. physik. Ch. 57. 574 bis 599. 8/1. 1907. — C. 1906. II. 1007.) MEUSSER.

James Walker, *Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. III. Methylierte Aminosäuren.* (Z. f. physik. Ch. 57. 600—10. 8/1. 1907. — C. 1906. II. 1008.) MEUSSER.

E. Chablay, *Umwandlung des Zimtalkohols in Phenylpropylen und Phenylpropylalkohol durch die Metallammoniumverbindungen.* Läßt man bei -80° Natriumammonium auf Zimtalkohol (1 Atom Na auf 1 Mol. Alkohol) einwirken, so bildet sich im Sinne der Gleichungen:



ein Gemisch von Phenylpropylen u. Phenylpropylalkohol, in dem letzterer weitaus das Hauptprod. ist. — Phenylpropylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, farblose, dickliche Fl. von angenehmem Blumengeruch, $K_{\text{p}100}$ 236—237°, D_{20}^{25} 1,007, erstarrt in fester CO_2 nicht, gibt bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. Phenylpropionsäure vom F. 47,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 829—31. [26/11.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

W. Luginin und J. Kablukow, *Bestimmung der Wärmemenge, die bei der Addition von Brom an ungesättigten Verbindungen frei wird.* (cf. Journal de Chimie Physique 4. 209; C. 1906. II. 658.) Die früher benutzte Methode wurde verfeinert. Zum Vergleich mit den älteren Messungen wurde zunächst die Additionswärme von Brom an Zimtalkohol bestimmt und zu 22622 cal. (früher 22321 cal.) gefunden. Ferner wurden folgende Additionswärmen gemessen:

Undecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{Br}_2$	— 28610 cal.
Oleinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + \text{Br}_2$	— 28760 "
Elaidinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + \text{Br}_2$	— 27130 "
Erukasäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2 + \text{Br}_2$	— 29120 "
Limonen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{Br}_2$	— 28550 "
Limonen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + 2\text{Br}_2$	— 50420 "
Carven, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{Br}_2$	— 27550 "
Carven, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + 2\text{Br}_2$	— 48940 "
D-Pinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{Br}_2$	— 35780 "
L-Pinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{Br}_2$	— 35510 "
Anethol + Br_2	— 22890 "

Die Einführung der Phenylgruppe vermindert also, wie schon früher gefunden, die Additionswärme. (Journal de Chimie Physique 4. 489—506. 31/12. 1906. Lab. f. Calorimetrie. Moskau. Univ.) SACKUR.

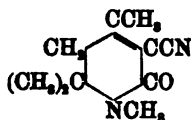
John Joseph Sudborough und John Thomas, *Die Addition von Brom an Zimtsäure und deren Ester*. Vorläufige Mitteilung. Die Abhandlung von HERZ u. MYLIUS (S. 247) veranlaßt die Vff. zu einer vorläufigen Mitteilung ihrer Resultate. Sie verwenden Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und käufliches Brom, das mit H_2SO_4 getrocknet war. Die Geschwindigkeit der Addition ist im Tageslicht bedeutend größer als im Dunkeln; dasselbe wurde bei den *Methyl-* und *Äthylestern* der Zimtsäure gefunden. *Crotonsäure* addiert das Br langsamer als Zimtsäure. Die Unters. soll auf die Einführung verschiedener Substituenten ausgedehnt werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 318—19. [20/12. 1906.*]) SACKUR.

Hugo Kirchbach, *Zur Kenntnis der allmählichen Hydrolyse des Pferdeoxyhämoglobins*. Vf. untersuchte, ob auch die im Hämoglobin vorhandenen basischen Spaltungsprodd., wie bei dem Leim und dem Casein, in einem einheitlichen Komplex, einem Kyrin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 44; C. 1904. II. 1660), zusammengeschlossen auftreten. Zur Darst. des *Globinokyrinsulfats* wurde kristallisiertes Pferdeoxyhämoglobin mit der ca. 10-fachen Menge $12\frac{1}{2}\%$ ig. HCl während 10 bis 12 Tagen bei $37-40^\circ$ hydrolysiert, filtriert, dann das mit dem gleichen Volumen W. verd. Filtrat zuerst mit 10% ig., dann mit 50% ig. Phosphorwolframsäurelag. versetzt: das rohe Kyrinphosphorwolframat fällt als toniger Nd. aus. Der Nd. wird mit 5% ig. H_2SO_4 bis zur Cl-Freiheit gewaschen, mit W. und NH_3 bei 40° gel., mit Barythydrat sers. Das vom Baryt befreite Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zum dicken Sirup eingedampft, der alkal. reagiert u. das Rohkyrin enthält. Zur B. des *Kyrinsulfats* wird er durch Zusatz von konz., dann mit verd. H_2SO_4 gel., dazu das gleiche Volumen absol. A. gegeben u. in dünnem Strahl in absol. A. (auf ca. 20 ccm der schwefelsauren Lag. 1 kg A.) getropft. Das Sulfat fällt in schönen weißen Flocken aus. Reinigung entweder durch Lösen in W. und Fällern mit absol. A. oder durch Lösen des festen Sulfats in 5% ig. H_2SO_4 und Fällern mit A. — Weder das Sulfat, noch das Phosphorwolframat konnte in Krystallform erhalten werden. Das Kyrinsulfat wie die freie Base ist ll. in W. — In A. ist das Kyrin fast, in Ä. vollständig unl. Gibt die Biuretrk. mit einem Stich ins Bordeauxrote, nicht die MILLONsche Rk. Das Sulfat gibt deutlich die Kongork. Kyrinsulfat ist optisch-inaktiv. Zus. des Kyrinsulfats: 34,26 % C, 5,98 % H, 15,08 % N, 10,95 % S, 33,73 % O. Spaltung mittels der 10—15-fachen Menge H_2SO_4 ($\frac{1}{2}$ Gewichtsmenge W., $\frac{1}{2}$ Gewichtsmenge konz. H_2SO_4) lieferte Histidin, Arginin, Lysin u. Glutaminsäure. Was die Verteilung des N anlangt, so sind 76—77 % N den Basen (Lysin N 21,66 %, Histidin N 32,17 %, Arginin N 21,46 %), 23—24 % den Aminosäuren (Glutaminsäure) zuzurechnen. — Der N im Kyrin aus Pferdehämoglobin würde sich also in folgender Weise auf die einzelnen Komplexe verteilen: Histidin 2, Arginin 1, Lysin 2, Glutaminsäure 4 Moleküle; diese Annahme setzt voraus, daß bei der Spaltung des Kyrins mit H_2SO_4 nur die genannten Spaltungsprodd. entstehen. (Ztschr. physiol. Ch. 50. 129—62. 22/12. [6/11.] 1906. Leipzig. Chem. Abt. d. physiolog. Inst.)

RONA.

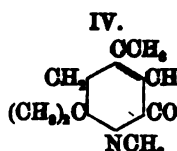
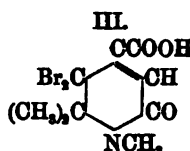
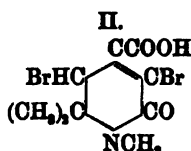
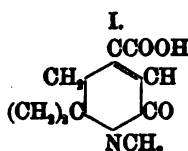
Galeazzo Piccinini, *Über eine neue Säure der Tetrahydropyridinreihe (N-Methyl- α -oxy- Δ^2 -tetrahydroisatidincarbonsäure)*. (I. Mitteilung.) Das *N-Methylcyantrimethylpyridon*, F. 143,5°, nebensteh. Formel liefert in wss. Lag. bei der Oxydation mit 3% ig. $KMnO_4$ neben einer neutralen Verb. $C_{10}H_{10}O_4N_2$ unter HCN-Entw. die *N-Methyloxytetrahydroisatidinmonocarbonsäure*, $C_9H_8O_4N$ (Ausbeute 33—35% des Pyridons). Lange Prismen (aus sd. W.), F. 174—174,5°, all. in sd. W., weit weniger

1. in W. bei gewöhnlicher Temperatur, 11. in w., absol. A., Aceton, Bzl., Acetessigester, 1. in k. Eg., Chlf., etwas 1. in wss. Ä., fast unl. in PAe. Sublimiert beim Erhitzen im Ölbade auf 270° im Versuchsrohrchen unzerr., im PELIGOTschen Rohr bei 290 bis 300° unter Entw. von etwa 22,5 ccm CO und 2,5 ccm CH₄(?) auf 1 g S. Beständig gegen sd. KOH, wozus in Hinsicht auf die Unters. von BAYER (LIEBIGS Ann. 251. 298),



ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2617) und BUCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2242. 2249) sich die α-Stellung der Doppelbindung der S. zum Carboxyl folgern läßt. Ebenso widersteht die Säure den Mineralsäuren und neutraler KMnO₄-Lsg. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in Aceton 192,3 und 184, ber. 183. Die einbasische S. hydrolysiert Saccharose, bildet in W. all. Salze, die neutral gegen Lackmus und Phenolphthalein reagieren. Die wss. 10%ig. Lsg. des Na-Salzes gibt mit 10%ig. AgNO₃-Lsg. einen sich bräunenden, in der Wärme l., geringen Nd., mit Hg(NO₃)₂ einen voluminösen, weißen, in sd. W. l. Nd., färbt sich mit CuSO₄ grün unter späterer Krystallabscheidung, mit Ferro- u. Ferrisalslsgg. blutrot. Eine Rosaefärbung tritt noch ein, wenn man 1—2 Tropfen der 10%ig. Na-Salzlsg. zu 1 ccm einer FeCl₃-Lsg., enthaltend 0,000 0012 g Fe, fügt. Auch in alkoh. oder Acetonlsg. gibt die S. diese Rotfärbung, aber kaum in Chlf., Ä., Bzl.-Lsgg., d. h. in solchen Solvensien, die die Umwandlung der Keto- in die Enolform begünstigen, wozus sich weiter die Ggw. einer Gruppe: COOH·C:CH·CO statt etwa COOH·C:C:CH·OH ergibt. — Salze. Na-Salz, C₉H₁₁O₅NNa + H₂O, weiße M., verliert Krystallwasser bei 130° und nimmt es an der Luft bald wieder auf; ganz inaktiv gegen polarisiertes Licht. Ba-Salz, (C₉H₁₁O₅N)₂Ba, amorph; reagiert in wss. Lsg. neutral. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Sci. di Torino 41. 17/6. [April] 1908. Turin. Chem.-pharmaceut. und toxikolog. Univ.-Lab. 13 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Galeazzo Piccinini, Über die Konstitution der N-Methyl-α-oxo-Δβ-tetrahydrolutidincarbonsäure. II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Die Säure C₉H₁₁O₅N, der wahrscheinlich Formel I. zukommt, liefert mit Brom Substitutionsprodd., in wss. essigsaurer Lsg. eine Verb. der Formel II. und in Chlf.-Lsg. eine isomere S. der Formel III. Nur die letztere S. färbt sich, ein Beweis für ihre Konstitution, mit



FeCl₃ rot u. gibt mit sd. W. das ganze Brom ab. — β,β'-Dibrom-N-methyl-α-oxo-Δβ-tetrahydrolutidincarbonsäure, C₉H₁₁O₅NBr₂ (Formel II.). B. aus 1 g S. C₉H₁₁O₅N in 15 ccm 50%ig. Essigsäure durch 1,75 g Br in verd. Essigsäure. Farblose, prismatische Krystalle (aus Bzl.), F. 137—139°, wl. in W., beim raschen Erhitzen, sowie auch bei längerer Einw. von W. sich zers. — β,β'-Dibrom-N-methyl-α-oxo-Δβ-tetrahydrolutidincarbonsäure, C₉H₁₁O₅NBr₂ + 1/2 C₆H₆ (Formel III.). B. aus 1 g C₉H₁₁O₅N in 8—10 ccm Chlf. durch 3,72 g Br in 25 ccm Chlf. (Ausbeute 1,81 g). Harte Prismen (aus sd. Bzl.), F. 199—200°, an der Luft rasch verwitternd u. ihr Krystallbzl. bei 100—105° verlierend, getrocknet bei 201—202° schm., 11. in absolutem A., Ä., Chlf., Bzl., swl. in W. und CS₂, bei mehrstündigem Kochen mit W. alles Br abspaltend. Die wss. Lsg. färbt sich intensiv blutrot mit FeCl₃. — Die S. C₉H₁₁O₅N liefert mit schw. KOH bei 300—320° unter vermindertem Druck Methylamin, Oxalsäure, geringe Mengen einer neutralen Verb., sowie einer sirupösen, N-haltigen

Säure u. anscheinend Acrylsäure. Die B. der $S. C_6H_5O_2N$ aus dem Cyantrimethylpyridon (vgl. vorst. Ref.) ist so zu erklären, daß dieses sich in ein Zwischenprod. (Formel IV.) umwandelt, das dann — bei der Oxydation des Pyridons mit $KMnO_4$, entsteht immer nur eine monocarboxylierte S. — eine Verb. der Formel I. liefert, indem analog den Beobachtungen von HEINTZ (LIEBIGS Ann. 198. 42) in der Triacetonaminreihe die Gruppe $>C(CH_3)_2$ der Oxydation widersteht. Für die angenommene Konstitution der S. spricht auch ihr ganzes Verhalten, das auf eine Tetrahydroverb. mit Carboxyl in α -Stellung zur Doppelbindung hindeutet. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 41. 17/6. [Juni] 1906. Turin. Chem.-pharm. u. toxiolog. Univ.-Lab. 16 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH-Oßthen.

Physiologische Chemie.

F. H. Scott, Über Methoden, die Phosphor in Zellen festlegen sollen. Vf. kritisiert die verschiedenen Methoden von LILIENFELD u. MONTI, RAČIBORSKI, GILSON, POLLACI und MACALLUM, die durch Molybdänsäure + Pyrogallol, Zinkchlorid, Molybdänsäure + Phenylhydrazin Phosphorverb. in Geweben nachwiesen. Zu seinen eignen Vers. verwendet Vf. 80 ccm einer 10%igen Ammoniummolybdatlsg., 12 ccm Salzsäure (D. 1,16), 10 ccm Ammoniumpersulfatlsg. (gesättigte Lsg.), 20 g Ammoniumchlorid. Das Ergebnis der Unters. ist, daß Säuren leicht den größten Teil des Phosphors der Nucleinverb. auszieht, aber nicht in Form von anorgan. Phosphaten. Nach Ansicht des Vfa. ist das Prinzip der LILIENFELD-MONTI, MACALLUMschen Rk. falsch, u. alle Schlüsse, die man auf Grund dieser Rkk. über die Verbreitung der Phosphorverb. gezogen hat, sind wertlos. (Journ. of Physiology 35. 119—24. 29/12. 1906. London. Physiolog. Lab. University College.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel u. Harold C. Bradley, Experimentelle Studien über die Physiologie der Mollusken. 3. Mitteilung (vgl. Amer. Journ. of Physiology 13. 17; 14. 313; C. 1905. I. 828; II. 1367). Der Fußmuskel von *Sycotypus canaliculatus* enthält reichlich Glykogen, Taurin, Hypoxanthin, Xanthin und Gärungsmilchsäure. Glykokoll wurde nicht aufgefunden. Die Bluteiweißkörper dieses Gastropoden enthalten sowohl Cu als Zn (Aschengehalt 8,97%, darin 0,474% Cu, 0,305% Zn. — N-Gehalt 14,87%); Vf. schlägt für diesen Eiweißkörper den Namen „Hämo-sycotypin“ vor. Hämoglobin ist im Gewebe des Herzens und der Pharynxmuskulatur vorhanden. (Amer. Journ. of Physiology 17. 167—76. 1/10. 1906. Yale Univ. SHEP-FIELD Lab. of Physiolog. Chem.) RONA.

Wl. Gulewitsch, Zur Kenntnis der Extraktstoffe der Muskeln. 6. Mitteilung. Über die Identität des Ignotins mit dem Carnosin. Bei einem Vergleich der Eigenschaften des Ignotins (KUTSCHER, Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 528; C. 1905. II. 1549 und 1906. I. 152) mit dem Carnosin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1902; Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 565) ergab sich Identität beider, so daß der Name Ignotin fallen muß. — F. bei Ignotin unter starker Zers. u. Aufschäumen 242—244°, bei Carnosin bei 241—245° unter denselben Erscheinungen. Der Zers.-Punkt ist bei beiden nicht konstant. — Beide sind ll. in W., merklich l. in h. verd. A. Die wss. Lsg. zeigt starke alkal. Rk. — 2,5%ige wss. Lsgg. beider Basen werden durch Platinchlorwasserstoffsäure nicht gefällt; mit Pikrinsäure schwache Trübung, durch Goldchlorwasserstoffsäure und Kaliumwismutjodid Fällung. Ignotinnitrat (aus der konz. wss. Lsg. nach Versetzen mit absol. A. ausgeschieden) wie Carnosinnitrat zeigen u. Mk. dieselben nadelförmigen Krystalle. Beide schmolzen bei 212,5—213,5°, eine Mischprobe bei 212,5°. Drehung der Polarisationssebene für das Ignotinnitrat

$[\alpha]_{D^{25}} = +23,4^{\circ}$, $[\alpha]_{D^{25}} = +28,3^{\circ}$. — Für das Carnosinnitrat $[\alpha]_{D^{25}} = +23,6^{\circ}$, $[\alpha]_{D^{25}} = +28,9^{\circ}$. — Beide Basen, resp. Nitrate werden in einer 2–3%ig. wss. Lsg. durch ammoniakalische Silberlsg. nicht gefällt; der auf eine andere Weise erzeugte Ndd. von Carnosin-, resp. Ignotinsilber löst sich in einem Überschuß des Reagens auf. — Weder Carnosinnitrat, noch Methylguanidinnitrat werden durch 20%ige Tanninlsg. direkt gefällt; nach Zusatz einer geringen Menge KOH oder Dinatriumphosphat entsteht ein mächtiger Ndd. — Freies Carnosin, freies Methylguanidin und Kreatinin liefern mit Tannin reichliche, im Überschuß des Reagens l. Ndd., während das Kreatinin durch Tannin nicht gefällt wird. Milchsäure und phosphorsaure Salze des Carnosins und phosphorsaures Methylguanidin geben in neutralen Lsgg. mit Tannin reichliche Ndd. Bei der Ausfällung des Fleischextraktes mit Tannin nach KUTSCHER u. STEUDEL kann möglicherweise auch Carnosin usw. teilweise mitgefällt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 204–8. 22/12. [15/11.] 1906. Moskau. Mediz.-chem. Lab. d. Univ.)
 ROMA.

Carlo Foà, *Über die elektrometrische Messung der Reaktion organischer Flüssigkeiten*. Mit Bezugnahme auf die Arbeiten von TANGL u. seinen Mitarbeitern (PFLÜGERS Arch. 115. 64. 72. 106; C. 1906. II. 1684. 1685) über die Best. der H-Ionenkonzentration des Magensaftes des fötalen Blutes und des Blutes bei Diabetes teilt Vf. mit, daß seine Unters. über denselben Gegenstand bereits mehrere Monate vor Erscheinen dieser Arbeiten im Arch. di Fisiologia (3. 369) erschienen sind. Bei dem vom Vf. angewandten Verf. ist es möglich, eine elektrometrische Best. des H-Ionengehaltes einer kleinen Menge Fl. und in wenigen Minuten auszuführen; die Methode macht die Bereitung einer isohydrischen Lsg. überflüssig. Bezüglich der Unters. von H. BENEDIKT (PFLÜGERS Arch. 115. 106; C. 1906. II. 1685) wird auf die vom Vf. mit PATIN-GRUCZEWSKA verwiesenen. Das Ergebnis dieser Unters. war, daß beim Stichdiabetes sowohl beim Hund als beim Kaninchen das Blut nur eine leichte u. vorübergehende Steigerung der Acidität erfährt, während der Harn stark sauer wird, bei dem Adrenalindiabetes hingegen wird das Blut stark sauer, während der Harn nur leicht seine Rk. verändert. (PFLÜGERS Arch. 115. 626–27. 17/12. 1906. Turin.)
 ROMA.

R. H. Aders Plimmer, *Die Gegenwart von Lactase im tierischen Darm und die Anpassungsfähigkeit des Darmes an Lactose*. In einer früheren Arbeit (Journ. of Physiology 34. 93; C. 1906. I. 1276) hatte Vf. gefunden, daß keine Anpassung des Pankreassaftes an die Anwesenheit von Lactose in der Nahrung stattfindet. In vorliegender Arbeit werden eine Reihe von Ergebnissen mitgeteilt über den Gehalt des Darmes verschiedener Tiere an Lactase. Dieselbe ist gleichmäßig durch die ganze Schleimhaut des Darmes verteilt. Bei höheren Tieren wurde immer Lactase gefunden. Aus Verss., die mit Darmextrakten verschiedener Tiere mit Lactoselgg. im Brutschrank ausgeführt wurden, ebenso aus Fütterungsverss. schließt Vf., daß weder der Pankreas, noch der Darm verschiedener Tiere sich ein bestimmtes Anpassungsvermögen an eine Nahrung aneignen kann. (Journ. of Physiology 35. 20–31. 29/12. 1906. London. Univ. College. Physiolog. Lab.)
 BRAHM.

Alex Klein, *Bemerkung zu der Arbeit Max Lissauers: „Über den Bakteriengehalt menschlicher und tierischer Faeces“*. Vf. führt an, daß die von LISSAUER (Arch. f. Hyg. 58. 136; C. 1906. II. 1012) für 1 mg Kot frisch (berechnet aus Bakterientrockensubstanz) erhaltene Bakterienzahl im allgemeinen übereinstimme mit seinen Zahlen, die durch mkr. Zählung gewonnen waren (Arch. f. Hyg. 45. 117). Die Zahlen STRASSBURGERS sind zu hoch. (Arch. f. Hyg. 59. 283–85. Amsterdam.)
 PROSKAUER.

J. Molyneux Hamill, Beobachtungen an menschlichem Chylus. Die Farbe des menschlichen Chylus variiert je nach dem Gehalt an Fett zwischen blauweiß und gelblich. Die Rk. ist alkalisch. Außerhalb des Körpers gerinnt derselbe sofort. Oxalate verhindern die Gerinnung. Mikroskopisch lassen sich Fettpartikelchen, Leukocyten und manchmal auch rote Blutkörperchen nachweisen. In 12 Stunden wurden ca. 4 l gewonnen. Die mittlere Zus. war folgende: Gesamtrückstand 3,87%, Asche 0,83%, Fett 1,344 g in 100 ccm Chylus, Gesamtstickstoff 0,364 g, löslicher Stickstoff 0,112 g, Lecithin 4,204 g in 100 g Ätherextrakt, Cholesterin 5,2 g in 100 g Ätherextrakt. Lipase und Amylase konnten nachgewiesen werden. Der Fettgehalt wechselt beständig u. ist 6 Stdn. nach der Hauptmahlzeit am größten. Nach Genuß einer Nahrung, der ein Gemisch von hoch und niedrig konstituierten Fetten zugegeben war, fand sich das Verhältnis der höheren zu den niederen Fetten im Chylus höher als in der Nahrung. Lecithingaben per os bewirken ein Ansteigen der ätherlöslichen Phosphorgehalte. Petroleum (Paraffinum liquidum) innerlich genommen, kann im Chylus nicht nachgewiesen werden, ein Beweis, daß dasselbe nicht in den Chylus diffundiert. (Journ. of Physiology 35. 151—62. London. Univ. Collega. Physiol. Lab.)

BRAHM.

J. B. Leathes, Schwankungen in der Ausscheidung der Harnsäure bei Tage und bei Nacht. Bei gleichmäßiger purinfreier Nahrung ist die Harnsäureausscheidung in den Morgenstunden am kräftigsten, am schwächsten in der Nacht. Es ist dies kein Zeichen für eine Änderung der Aktivität der Nieren für die Ausscheidung stickstoffhaltiger Stoffe, die ja in der Regel in der Nacht ebenso hoch ist, als am Tage, eher noch etwas höher. Es scheint vielmehr ein Zeichen dafür zu sein, daß korrespondierend mit der Ausscheidung der Harnsäure auch die Bildung derselben im tierischen Organismus in verschiedenen Perioden vor sich geht. Ähnliche, wenn auch weniger deutliche Schwankungen wurden für die *Kreatininausscheidung* festgestellt. (Amer. Journ. of Physiology 35. 125—30. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol. Lab.)

BRAHM.

E. S. London, Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. 7. Mitteilung. Ein reiner Pylorusfistelhund und die Frage über Gastrickpase (cf. S. 126. 127). Vers. an einem „reinen“ Pylorusfistelhund, bei welchem Beimengung von Säften aus dem Duodenum ausgeschlossen war, zeigten, daß der große Gehalt des Mageninhaltes an freien Fettsäuren bei Eigelbfütterung nicht der Wrkg. des Magensaftes allein verdankt wird; vielmehr muß hier der Rücktritt des Darminhaltes (Säfte u. freie Fette) in Betracht gezogen werden. Vers. in vitro haben ebenfalls ergeben, daß die Spaltung der Eigelbfette durch den reinen Magensaft bei zwei-stündigem Stehen im Thermostaten bei 37° nicht mehr als 2—5% erreicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 125—28. 22/12. [29/10.] 1906. St. Petersburg. Path. Lab. des K. Inst. f. exp. Med.)

RONA.

Giuseppe Moscati, Über das Verhalten der in den Organismus eingeführten Stärkelösung, Ablagerung der Stärke und Umwandlung in Glykogen. Bei subcutaner und intravenöser Injektion von Stärkelsgg. bei Hunden (bis 2—3 g pro kg Tier) wurde die Stärke nicht als solche im Harn ausgeschieden, auch andere Kohlehydrate erscheinen im Harn nicht, nur ist das Reduktionsvermögen des Harnes nach reichlicher Einführung von Stärke etwas vermehrt. Auch auf dem Wege des Speichels, des Pankreas, der Galle, der Darmabsonderung erfolgt keine Ausscheidung der ins Blut übergeführten Stärke. Wie die Unterss. zeigen, findet nach der Injektion der Stärkelsg. beim hungernden Tier zuerst eine allgemeine Überschwemmung der Organe mit Stärke statt, in der Folge verschwindet die Stärke nacheinander aus

den Muskeln, dem Blute, dann aus dem Herzen u. wird durch Glykogen ersetzt. Zuletzt beschränkt sie sich auf die Milz, Leber und Lunge, verschwindet aber schließlich auch aus den beiden letzten Organen, immer von Glykogen ersetzt, u. bleibt nur in der Milz zurück. Glykogen kann demnach in den verschiedenen Geweben gebildet werden, und die B. des Glykogens ist eine allgemeine Funktion des Protoplasmas. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 73—96. 22/12. [23/9.] 1906. Neapel. Physiol.-chem. Inst. der Univ.)
ROMA.

E. G. Willcock u. F. Gowland Hopkins, *Über den Einfluß einer bestimmten Aminosäure auf den Stoffwechsel. Beobachtungen über die Wirkung einer Tryptophanbeigabe zu einer Nahrung, in der Zein der einzige stickstoffhaltige Bestandteil ist.* Vff. stellten Verss. mit Mäusen an, die als N-haltigen Bestandteil der Nahrung Zein, das nach der Vorschrift von OSBORN hergestellt war, erhielten. Er fand, daß eine derartige Nahrung ungeeignet ist, das Wachstum junger Mäuse zu erhalten. Eine Beigabe von Tryptophan befähigt die Nahrung nicht, das Wachstum zu fördern. Auf der anderen Seite verlängert die Tryptophangabe die Lebensdauer und das Wohlbefinden der Tiere. Tyrosin, in derselben Menge verfüttert, hatte nicht diesen Effekt. (Amer. Journ. of Physiology 35. 88—102. 29/12. 1906. Cambridge. Physiolog. Lab.)
BRAHM.

S. J. Meltzer und John Auer, *Die Wirkung des Ergotins auf Magen und Darm.* Ergotin vermehrt die spontanen Bewegungen des Magens und des Darms und erhöht die motorische Wrkg. des Vagus. Mäßige Dosen erhöhen die Zahl und die Energie der n. Bewegungen, größere haben die Neigung, mehr tetanische, weniger rhythmische Wrkkg. — Ähnlich wie bei dem Uterus — hervorzurufen. Sehr hohe Dosen vermindern die motorische Vaguswrkg. — Atropin zerstört häufig die Vaguswrkg auf den Magen u. vermindert diese stark auf den Darm. Es verminderte auch in fast allen Fällen die spontanen Bewegungen des Magens u. des Darmes nach der Ergotininjektion. (Amer. Journ. of Physiology 17. 143—66. 1/10. 1906. ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.)
ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Antonio Redella, *Die Caseingärungen und ihre Anwendungen.* Die Gärungen des Caseins sind von anaeroben Bakterien bedingt; aus dieser Gärung entstehen neben vielen anderen Produkte auch flüchtige fette Säuren in erheblicher Menge (vgl. Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 52; C. 1906. I. 1672). Die aeroben Bacillen (*Bac. subtilis*, *megatherium mycoides*) vermögen ebenfalls das Casein in l. Prodd. überzuführen. Der Prozeß verläuft aber ganz anders, als der durch Anaerobe bedingte, u. es bilden sich in diesem Falle keine flüchtigen Fettsäuren oder nur Spuren derselben, u. das Endprod. bekommt einen bitteren Geschmack. Die anaerobe Caseingärung zeichnet sich durch Auftreten einer schwarzen Färbung aus, die aber ausbleibt, wenn das Medium schon anfänglich sauer reagiert, dagegen viel deutlicher auftritt, wenn das NH_3 nicht entweichen kann, und dadurch der Nährboden immer stärker alkal. reagiert. Die schwarze Farbe ist durch die Bildung von FeS bedingt. Die Prodd. der anaeroben Caseingärung, können solange sie mit Säure- oder $NaCl$ -Zusatz in den richtigen Bahnen gehalten werden, für die Käseindustrie sehr vorteilhafte Anwendung finden. Die Bedeutung der aeroben Tyrothrixarten für die Reifung des Käses u. den Umbau des Caseins ist eine ganz andere als diejenige der anaeroben Tyrothrixarten. Die Vereinigung der aeroben

und anaeroben Milchbacillen unter dem Namen „Caseinbacillen“, wie sie zuerst von DUCLAUX vorgeschlagen wurde, ist heute nicht mehr statthaft.

Man kann auf Grund des Studiums der anaeroben Caseingärungen im Käse eine Klassifikation der verschiedenen Varietäten dieses Lebensmittels vornehmen, welche sowohl den Hygieniker, wie auch den Produzent und Verkäufer befriedigt. Dadurch wird auch ein wissenschaftliches Kriterium zur Beurteilung der Reifung des Käses gegeben. Die Gärung des Caseins mit den vom Vf. in der Arbeit erwähnten Anaeroben ermöglicht, dieses Prod. in andere leicht assimilierbare Stoffe umzuwandeln, die für die menschliche Ernährung, sowie als Nahrung für Nutztiere verwendet werden können. (Arch. f. Hyg. 59. 336—54. Januar.) PROSKAUER.

Felix Ehrlich, *Die chemischen Vorgänge bei der Hefegärung*. Zusammenfassende Darst. der historischen Entw. u. des jetzigen Standes unserer Kenntnisse über die Hefegärung. Zum Schluß bespricht Vf. die verschiedenen möglichen Rkk. bei der Fuselölbildung, den Zusammenhang der letzteren mit dem Eiweißaufbau der Hefe, indem das abgespaltene Ammoniak der für die Fuselölbildung benutzten Aminosäure von der Hefe direkt zum Eiweißaufbau verwendet wird. Bei der (in viel geringerem Maße) stattfindenden Fuselölbildung bei der Vergärung von reinem Zucker und reiner Hefe liefert der abgestorbene und autolytierte Teil der Hefezellen das stickstoffhaltige Material. Die Fuselölbildung stellt einen neuen sehr eigenartigen Abbau, eine alkoh. Gärung der Aminosäuren dar, die stets neben der alkoh. Gärung des Zuckers in dem Maße verläuft, wie die Hefe den N der Aminosäure für den Aufbau seines Körpereiwisses verwendet. Das weitere Studium dieses Vorganges eröffnet, wie Vf. des weiteren ausführt, nach verschiedenen Seiten interessante Ausblicke. (Biochem. Ztschr. 2. 52—80. 12/10. [21/8.] 1906; Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1906. 1145—68. Dez. 1906. Berlin. Inst. für Zuckerind.) RONA.

Hans Pringsheim, *Der Einfluß der chemischen Konstitution der Stickstoffnahrung auf die Gärfähigkeit der Hefe*. Vf. ist es gelungen, Hefe so zu ernähren, daß sie in Ggw. von Zucker und mit diesem als Kohlenstoffquelle doch nicht gärt, d. h. also entweder keine Zymase besitzt (was das wahrscheinlichere ist) oder zu keiner Ausnutzung ihrer Zymase kommt. Wie die Unters. zeigte, ist die Hefe imstande, ihre Leibessubstanz mit Hilfe recht verschieden konstituierter stickstoffhaltiger Substanzen aufzubauen. Zu einer Vergärung des ihr gebotenen Zuckers kommt die Hefe jedoch nur dann, wenn ihr eine N-Quelle geboten wird, die die für den Eiweißaufbau so wichtige Gruppe $\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ enthält. — Als N-Quellen, welche eine gärunsfähige Hefe geben, wurden vom Vf. Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Phenylaminoessigsäure, Phenylalanin, Hippursäure gefunden. Verb. mit längerer Kette eignen sich im allgemeinen besser zum Aufbau gärkräftigen Plasmas; Anfügung einer Phenyl- oder Benzoylgruppe an den N an Stelle des H-Atoms spielt keine Rolle. So gärt eine Leucin- oder Tyrosinlg., bei gleichen Versuchsbedingungen schon nach ein paar Tagen, beim Glykokoll, der Hippursäure u. der Phenylaminoessigsäure hingegen waren fast zwei Wochen bis zum Einsetzen der Gärung vergangen. Nach DUCLAUX sind ferner auch Allantoin, Guanin u. Harnsäure (die letzteren mit der Gruppe $\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}$) zur Vergärung von Zucker ver-

wendbare N-Quellen. — Bei Vers. mit Harnstoff findet beim Sterilisieren der betreffenden Nährlgg. eine Abspaltung von kohlensaurem Ammonium statt, und das Ammoniak, das unter den N-Quellen der Hefe eine Sonderstellung einnimmt, dient zum Aufbau der gärkräftigen Hefezellen. — Von N-Quellen, die eine gärunsfähige Hefe geben, wurden untersucht: Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure, Anilin (frei und als Phosphat), Benzamid, Benzylamin, Acetamid, Acetanilid,

Methylanilin, Diphenylamin, Dimethylanilinchlorhydrat, Pyridinchlorhydrat, also Körper mit der $\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}$ -Gruppe nächststehenden Atomkomplexen, wie $\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}$. — Verwendet wurde stets eine 10%ige Zuckerlag., die einen Zusatz von Salzen (0,75 g K_2HPO_4 , 0,1 g MgSO_4 , Spuren von NaCl und FeSO_4 pro l) und $\frac{1}{2}\%$ der zu prüfenden N-Quelle enthielt. Wurde die sterile Lag. mit Logoshefe (oder anderen Hefetypen) geimpft, so konnte (schwache) Hefeentw. ohne sichtbare Gärung nachgewiesen werden. Wurde nach wochenlangem Stehen der Kulturen eine geringe Menge aus der verwandten Lag. abdestilliert und das Dest. auf A. geprüft, so konnte man in keinem Falle scharfe Jodoformrk., nur einige Male Geruch nach Jodoform erhalten. — Beim Zusatz von anderen N-Quellen, wie Pepton, Asparagin, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder „Ovos“ zu den betreffenden Legg. trat in der zu erwartenden Zeit Gärung ein. — Das Ausbleiben der Zuckervergärung ist nicht auf die geringe Zahl der gebildeten Hefezellen zurückzuführen. — Vf. schlägt zur Prüfung der dem Eiweiß nahestehenden Körper, die angegebene biologische Analyse für die Anwesenheit der amidartigen Verkettungsgruppe vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4048—55. 8/12. [21/10.] 1906. Göttingen. Landw.-bakter. Inst. der Univ.) RONA.

Felix Ehrlich, *Zur Frage der Fuselölbildung der Hefe*. Vf. untersuchte, ob die von ihm beobachtete sehr beträchtliche Steigerung der Fuselölausbeute bei der Vergärung von Zucker mit Hefe unter Zusatz von Leucin auch eintritt, wenn man statt lebender Hefe Hefepreßsaft oder mittels A.-Ä., resp. Aceton abgetötete Hefe verwendet. Die mit Aceton-Dauerhefe ausgeführten Verss. zeigen, daß weder bei der Vergärung von Zucker mit Zymin für sich allein, noch auf Zusatz von Leucin (vgl. PRINGSHEIM, S. 128) die B. von Fuselöl beobachtet werden kann, es wurde auch in keinem Falle Leucin angegriffen. Diese Resultate stützen die Ansicht des Vfs. (vgl. S. 417), daß die Fuselölbildung aufs engste mit dem Eiweißaufbau der Hefe zusammenhängt, d. h. von Enzymen veranlaßt wird, deren Abtrennung von der lebenden Zelle bisher in keinem Falle gelungen ist (vgl. auch BUCHNER und MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3201; C. 1906. II. 1449). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4072—75. 8/12. [13/11.] 1906. Berlin. Inst. f. Zuck.-Ind.) RONA.

Rudolf Kunz, *Ist die bei der alkoholischen Hefegärung entstehende Bernsteinsäure als Spaltungsprodukt des Zuckers anzusehen?* Zur Entscheidung der Frage, ob die B. der Bernsteinsäure bei der alkoh. Gärung durch lebende Hefe als Spaltungsprod. der Saccharose oder als ein Stoffwechselprod. der Hefe anzusehen ist, bestimmte Vf. in enzymatisch vergorenen Saccharoselsgg. die Bernsteinsäure unter Benutzung der von ihm für Wein angegebenen (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 6. 721; C. 1903. II. 854) Methode, welche nach seinen und anderer Erfahrungen allein genaue Resultate liefert. Es wurden 50—100 ccm Hefepreßsaft zur Abscheidung der Eiweiß- und Extraktivstoffe durch A. auf 500, bezw. 1000 ccm gebracht; aus einem aliquoten Teile wurde der A. durch Abdestillieren und Verdampfen vollständig verjagt, der Rückstand mit 15 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und im SCHACHERLschen Extraktionsapp. 18 Stunden mit alkoholfreiem Ä. extrahiert. Nach Abdampfen des Ä. und Abfiltrieren von den fettig-harzigen Teilchen wurde das klare Filtrat nach Zusatz von Phenolphthalein mit Barytwasser eben alkal. gemacht, der Überschuß von Baryt durch CO_2 neutralisiert und die Fl. auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingedampft; dem erkalteten Rückstande wurden 80 ccm 95% A. hinzugefügt. Die dadurch als Barytsalz gefällte Bernsteinsäure befindet sich jetzt vollständig in dem Nd. etc. und wurde, wie früher beschrieben, bestimmt.

Zur Beantwortung der obigen Frage wurde Preßsaft mit und ohne Saccharosezusatz bei 23—25° stehen gelassen, und es zeigte sich, daß in beiden Fällen Bern-

steinsäure gebildet worden war, ohne Saccharose sogar erheblich mehr als bei Anwesenheit derselben. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß bei der alkoh. Hefegärung die Bernsteinsäure nicht aus dem Zucker gebildet wird, sondern offenbar aus der Leibessubstanz der Hefe durch einen fermentativen „autolytischen“ Prozeß entsteht. Damit steht im Einklang, daß im Verhältnis zu den entstandenen Alkoholmengen bei der Hefegärung wesentlich mehr Bernsteinsäure sich bildet als bei der enzymatischen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 13. 641—45. 1/12. [1/11.] 1906. Wien. K. K. allg. Unters.-Anstalt für Lebensmittel.) DITTRICH.

H. Kühl, *Bakteriologische Untersuchung verschiedener Kaffeesorten*. Vf. fand in einzelnen Kaffeesorten Kokken, Diplokokken, Stäbchen, Spirillen und Spirochäten. Ihre Existenz verdanken diese Mikroben dem Gewinnungsprozeß der Samen, der Fäulnis des Fruchtfleisches. Die nachfolgende Reinigung wird kaum alle Bakterien entfernen können. (Pharm. Zeitung 51. 1126—27. 22/12. 1906.) PROSKAUER.

Th. Gruber, *Beitrag zur Identifizierung des Bacillus mesentericus ruber*. Durch Kochen sterilisierte Milch zeigt zum großen Teil beim längeren Aufbewahren mannigfache Zersetzungserscheinungen, namentlich wenn man die Flaschen zur Prüfung auf Sterilität bei 34° 14 Tage lang stehen läßt. Im Winter fand völlige Auflösg. des Caseins mit starker Gasbildung, Auftreten eines intensiv stinkenden Geruches oder ab und zu auch unter Ausscheidung von Casein in verklüfteten Stücken und später B. eines sich an der Oberfläche abscheidenden Kuchens, ebenfalls mit Gasentw., statt. Im Sommer bildete sich in den Flaschen ein Bodensatz von koaguliertem Casein, der immer voluminöser wurde, und zugleich schwamm auf der Oberfläche eine rosafarbige Zoogloa. Der erste Typus der Zers. rührte von Paraplectrum foetidum her, der 2. Typus von Clostridium Polymyxa Prazmowsky, der 3. Typus von Bac. mesentericus ruber. Da dieser für die Zers. der Milch von Wichtigkeit ist, beschreibt Vf. dessen morphologische Eigenschaften. Am charakteristischsten ist sein Wachstum auf Kartoffeln. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 644—46. 28/12. 1906. Hamburg.) PROSKAUER.

Karl Kobert, *Systematische Versuche über die antiseptische Wirkung von ätherischen Ölen und Bestandteilen derselben*. Die Beobachtung H. BRÜNINGs, daß die sog. n. Milchbakterien aus Rohmilch H₂S entwickeln, wenn man dieser Schwefelpulver zusetzt, benutzte Vf. als Reagens, die antiseptische Wrkg. der äth. Öle und ihrer Bestandteile festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm Rohmilch in Reagensgläsern mit einer Messerspitze fein pulverigen Schwefels und mit verschiedenen Mengen (1 Tropfen bis 1 ccm) der zu prüfenden äth. Öle versetzt. Die Entw. von H₂S wurde durch Bleipapier nachgewiesen. In einige Reagensgläser kam zur Kontrolle nur Milch und Schwefel. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich am stärksten wirksam (Verdünnung über 1:100) Bittermandelöl (echt und künstlich) Cassiaöl, Kirschchlorbeer-, Nelken-, Senf- (echt u. künstlich), Spik-, Zimtöl. Von den Bestandteilen der äth. Öle besaßen die stärkste Wrkg. (über 1:100) Benzylalkohol, Anis-, Benz- und Zimtaldehyd, Isoeugenol, die Verb. C₁₀H₁₆O₂ aus Wurmseedöl. Von den Untersuchungsergebnissen BRÜNINGs zeigen diejenigen des Vfs. einige Abweichungen. Als wichtigstes Ergebnis ist die Berichtigung des Satzes BRÜNINGs anzusehen, wonach künstlich hergestellte Stoffe aus äth. Ölen, bezw. ganze künstliche Öle mit den aus Pflanzen abgeschiedenen nicht identisch wirken.

Da die meisten Terpene nach BRÜNING und dem Vf. nur schwach antiseptisch wirken, so muß das Bestreben, äth. Öle ohne Terpene in den Handel zu bringen, auch nach dieser Richtung hin berechtigt erscheinen. Eine Ausnahme bildet das Limonen, das von R. KOBERT als Ersatzmittel des Terpentindöles eingeführt ist.

Das frisch destillierte Terpentinöl wirkte bedeutend schwächer als das durch lange Belichtung an der Luft ozonisierte. — Die Alkohole und Aldehyde weisen stark und schwach wirkende Vertreter auf. — Das Muskon von WALBAUM (J. f. pr. Chem. II. 73. 487; C. 1906. II. 128), ebenso die Tinctura Moschi heben die H_2S -Bildung aus Milch und Schwefel auf; von Benzoesäure waren dazu 0,1 g, von Salicylsäure 0,2 g und von Skatol 0,5 g für 10 ccm Milch erforderlich.

Reinkulturen von *Bakterium coli* in Peptonwasser, denen auf je 10 ccm eine Messerspitze voll in abgekochtem W. verteilter Schwefel zugesetzt wurde, bildeten keinen H_2S . Erst nach Zusatz von sterilisiertem Plasmon, also bei Ggw. von nicht anverdaulichem Eiweiß, wurde H_2S entwickelt. Vorläufig wurde festgestellt, daß ein Tropfen Senföl, Bittermandelöl oder Nelkenöl diese H_2S -Bildung verhindert. (Aus d. Inst. f. Pharm. u. physiol. Chem. an d. Univ. Rostock. Des. 1906. Sep. v. Vf. Anhang z. Bericht v. SCHIMMEL & Co., vgl. C. 1906. II. 1498.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Wesenberg, *Die Formaldehyddesinfektion mit „Autan“*. Vf. bestätigt die von EICHENGRÜN über das Autan gemachten Angaben (Z. f. angew. Ch. 19. 1412; C. 1906. II. 1135). Das Verfahren besitzt vor den bisher bestehenden den Vorrang, daß die Desinfektion jederzeit und allerorten leicht improvisiert werden kann, da außer einer entsprechenden Packung Autan, einem großen Gefäß (Eimer, Waschfaß od. dgl.), und der entsprechenden Menge W. nur ein Stock zum Umrühren erforderlich ist. Mit dem Autan können auch solche Räume (enge, dicht besetzte Zimmer, Kleiderschränke u. s. w.) desinfiziert werden, in denen dieses wegen der Feuergefährlichkeit oder der Unmöglichkeit des Aufstellens eines App. bislang nur schwierig geschehen konnte. Infolge des intensiven Verlaufes der Formaldehydentw. ist ein Abdichten des Raumes nicht erforderlich. Die Bindung des Formaldehydgeruches geschieht in einfachster Weise durch Benutzung des dem Autan beigegebenen „Ammoniakentwicklers“. (Hygien. Rdsch. 18. 1241—50. 15/11. 1906. Elberfeld.) PROSKAUER.

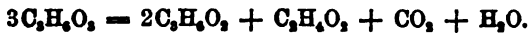
E. Huhs *Experimentelle Beiträge zur Frage der Desinfektion von Eß- und Trinkgeschirr, unter besonderer Berücksichtigung der von tuberkulösen Lungenkranken ausgehenden Infektionsgefahr*. Aus den Vers. ergibt sich, daß weder 2, noch 4%ige Sodasol. bei 50° Tuberkelbacillen zu töten vermag, daß dies aber beim eine Minute anhaltenden Kochen in W. bei tuberkelbacillenhaltigem Sputum der Fall ist, welches in dünner Schicht an Eß- und Trinkgeschirren angetrocknet ist. Zur Desinfektion bewährt sich die Geschirrspülmaschine von STEINMETZ, jetzt ADOS, in Aschen. (Z. f. Hyg. 55. 171—78. Stadtwald in Melsungen. Eisenbahnheilstätte.) PROSK.

Wagner, *Über den Fettgehalt von Eselinmilch*. Mit Rücksicht auf die von J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel (4. Aufl. 1. 277) offenbar angezweifelte Gehalt von 0,11 und 0,13% Fett untersuchte Vf. in den Jahren 1902—1906 392 Proben Eselinmilch und fand im Maximum 0,7%, im Minimum 0%, im Mittel 0,125% Fett. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 658—59. 1/12. [Okt.] 1906. Bad Salsbrunn.) DITTRICH.

A. Haller u. Yousseoufan, *Alkoholylse der Cocosbutter*. (Vgl. A. HALLER, S. 151, u. REUST, Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 271; C. 1906. II. 832.) Als Untersuchungsmaterial diente eine Cocosbutter, welche folgende Konstanten zeigte: E. 21—20,5°, F. 23—25°, VZ. 242,1, REICHERT-MEISSLEsche Zahl 6,5, HEHNERSche Zahl 90,5, Jod-

zahl 8,47. Die Alkoholyse wurde in methyl- u. äthylalkoh. Lsg. in Ggw. von 2%, HCl oder Benzolsulfosäure ausgeführt. Für diese Alkoholysen führen Vff. die Ausdrücke *Methanolyse*, *Äthanolyse*, *Propanolyse* etc., je nach der Art des verwendeten Alkohols, ein. Die Methanolyse des Cocosfettes lieferte folgende Ester: *Capronsäuremethylester*, $K_{p_{15}}$ 52—53°, *Caprylsäuremethylester*, F. —40 bis —41°, $K_{p_{15}}$ 83°, *Caprinsäuremethylester*, F. —18°, $K_{p_{15}}$ 114°, *Laurinsäuremethylester*, F. +5°, $K_{p_{15}}$ 141°, *Myristinsäuremethylester*, F. +18°, $K_{p_{15}}$ 167—168°, *Palmitinsäuremethylester*, F. +28°, $K_{p_{15}}$ 196°, *Stearinsäuremethylester*, F. +38°, $K_{p_{15}}$ 214—215°, *Ölsäuremethylester* (noch etwas stearinhaltig) $K_{p_{15}}$ 212—213°. Palmitin- und Stearinsäureester waren nur in geringer Menge, zu etwa 1%, vorhanden, Buttersäuremethylester fehlte völlig, Laurin- und Myristinsäuremethylester bildeten das Hauptprod. — Cocosbutter von Malabar und Manila zeigten die gleiche Zus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 803—6. [26/11.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

Ed. v. Freudenreich und Orla Jensen, *Über die im Emmentalerkäse stattfindende Propionsäuregärung*. Die aus Emmentalerkäse gesüchteten Propionsäurebakterien sind *Bacterium acidipropionici* a, b und *Bacterium acidipropionici*; dieselben fanden sich auch in Milch, Schabzieger und Limburgerkäse. Man züchtet sie durch Einimpfen einiger Tropfen Milch in Bouillon mit Calciumlactat. Die Hauptmenge der Propionsäure im Emmentalerkäse wird auf Kosten der durch die Milchsäuregärung entstandenen Lactate von genannten Bakterien gebildet. Dieser Prozeß findet nach folgender Gleichung statt:



Die dabei freigewordene CO_2 ist die Hauptursache der n. Lochbildung im Emmentalerkäse. Neben der Propion-Essigsäuregärung vollzieht sich im Käse auch meistens eine reine Essigsäuregärung des Calciumlactates; diese Gärung wird sowohl von den Propionsäurebakterien, als auch von den Milchsäurebildnern hervorgerufen.

Sämtliche Propionsäurebakterien vergären Milchsucker unter B. von flüchtigen SS., *Bact. acidipropionici* a jedoch nur in so geringem Maße, daß die Milch dadurch nicht zur Gerinnung gebracht wird. Am meisten wird der Säuregrad von *Bact. acidipropionici* vermehrt. Auch andere Käsebacillen können kleine Mengen Propionsäure aus verschiedenen Quellen bilden; bei gewissen im Käse stattfindenden tiefergehenden Zers. des Eiweißmoleküls wird CO_2 frei. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 529—48. 17/12. 1906. Bern. Bakteriolog. Lab. Schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

H. Sprinkmeyer und A. Fürstenberg, *Beiträge zur Kenntnis der Gewürze* (Pfeffer, Zimt, Piment, Nelken). Durch die Arbeit von H. LÜHRIG und R. THAMM (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 129; C. 1906. I. 1040) untersuchten Vff. die Alkalität der Minimalbestandteile in einigen der gebräuchlichsten Gewürze. Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten ergeben sich manchmal gewisse Regelmäßigkeiten; allein die analytischen Daten sind bei derselben Gewürzart oft sehr verschieden, und andererseits schwanken die Aschen verschiedener Gewürze vielfach nur sehr wenig, so daß derartige Zahlen für die Beurteilung der Gewürze nicht von großer Bedeutung sein können. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 652—58. 1/12. 1906. Goch.) DITTRICH.

E. Stecher, *Beiträge zur Kenntnis des Dörrobstes*. Vff. untersuchte gedörrte Pflaumen und Birnen verschiedener Herkunft, um die äußere Beschaffenheit und den Marktwert der einzelnen Sorten, die chemische Zus. und die gute Versand-

fähigkeit über See und die Haltbarkeit der einzelnen Pflaumensorten verschiedener Herkunft zu ermitteln. Die in Tabellen zusammengestellten Resultate sind im Original nachzusehen. Betrefflich der chemischen Zus. ist zu erwähnen, daß Borsäure und Salicylsäure nirgends nachgewiesen werden, während Saccharose in Pflaumen nicht, bei Birnen nur in geringen Mengen gefunden wurde. Es ergab sich ferner, daß die kalifornischen Pflaumen die besten sind, denen die französischen nur wenig nachstehen, während die deutschen wegen ihres hohen S.- u. niedrigen Zuckergehaltes u. ihrer geringen Größe den ersteren nicht ebenbürtig sind. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 645—52. 1/12. 1906. Proskau [O.-Schl.]. Chem. Abt. der Versuchsstation des K. Pomolog. Inst.)

DITTRICH.

Analytische Chemie.

W. Schloesser und C. Grimm, *Über die Messung von Titrier- und anderen Flüssigkeiten mit chemischen Meßgeräten*. Die Ermittlung des Inhaltes der bei maß-analytischen Arbeiten gebrauchten Meßgeräte geschieht durch Wägung des in ihnen enthaltenen oder aus ihnen ausgeflossenen W., also einer Fl., mit der sie in der Praxis nur selten gebraucht werden. Besonders bei Geräten auf Ausguß, (Pipetten und Büretten), die sehr genau sein sollen und auch mit konz. Fl. gebraucht werden, werden die Unterschiede in Benetzung, Nachlauf und capillarem Verhalten nicht berücksichtigt. Die Vf. bestimmten von einer Anzahl gebräuchlicher Titrier- und anderer Fl. die Größen: Auslaufzeiten in Sekunden, dann Volumen der ausgelaufenen Fl. minus Volumen des ausgelaufenen W. in cem möglichst genau und geben diese Resultate in Tabellen wieder. Diese Differenz ist zumeist negativ, beträgt z. B. bei A. (100 cem-Pipette) — 142 cem. Eine Ableitung der Differenzen gegen die Wasserwerte ergibt sich aus den Resultaten nicht. Diese sind etwa folgende: Fl. von großer Viskosität zeigen, namentlich bei kleinen Capillaritätakontanten (konz. H_2SO_4 , A.), starke negative Abweichungen. — Die Bestimmung der Auslaufzeit bietet ein Mittel, um angenähert festzustellen, ob für eine Fl. die besondere Ermittlung der Auslaufzeit geboten scheint. — Eine geringe Veränderung der Auslaufzeit hat keine erhebliche Verschiedenheit in den ausgetretenen Flüssigkeitsmengen zur Folge, mit steigender Zunahme der Auslaufzeit wird die Differenz kleiner und kann schließlich positiv werden. — Die Temperatur der Fl. darf nicht zu erheblich von den mittleren abweichen. Um die Einflüsse der Wartezeit zu umgehen, empfiehlt es sich, Pipetten auf Einguß oder noch bequemer solche mit zwei Marken auf Einguß und Ausguß zu verwenden. (Chem.-Ztg. 30. 1071—73. 31/10. 1906.)

BLOCH.

Nestor Gréhan, *Vervollkommnung des Eudiometers: seine Umwandlung in einen Grisoimeter. Nachweis und Bestimmung von Methan und Kohlenoxyd*. Das graduierte, in $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ cem eingeteilte Eudiometer wird von einem neuen Halter mit vierkantiger Stange getragen. Der untere Teil der Stange trägt einen Kautschukstopfen, durch den zwei isolierte, in eine Platinnöse endigende Kupferdrähte hindurchgehen, während am oberen Ende mit Hilfe einer Schraube ein mit einer halbkugelförmigen, doppelten Kautschukplatte versehener Ring fixiert wird, der die Eudiometerröhre fest auf ihre Kautschukunterlage drückt. — Füllt man das Eudiometer mit einem Gemisch von Luft mit 6% Methan und läßt den Strom einmal durch den Kupfer-Platindraht hindurchgehen, so werden 5,5% Methan verbrannt, während nach 200 maligem Passieren eine Reduktion von 5,9% eingetreten ist. Für die Praxis empfiehlt Vf. 20 cem große, in $\frac{1}{8}$ cem eingeteilte Eudiometer; für Luftgemische mit 1% Methan genügen 200 Stromdurchgänge. — Zum Zweck einer CO-

Best. hat Vf. Kaninchen 1, 5 u. 9 Stdn. lang Luft einatmen lassen, der CO im Verhältnis von 1:5000, bezw. 1:10000 zugesetzt worden war und sodann das durch Evakuierung des Blutes in Ggw. von H_3PO_4 gewonnene Gas im Eudiometer untersucht. 100 ccm Blut enthielten nach 1 Stde. 2,2 (1:5000), bezw. 1,12 (1:10000), nach 5 und 9 Stdn. 3,1, bezw. 1,42 ccm CO. Bei schwachem CO-Gehalt der Luft absorbiert das Blut demnach in 9 Stdn. nicht mehr CO, als in 5 Stdn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 813—15. [26/11.* 1906.])

DÜSTERBEHN.

Paul Jannasch und E. Heimann, *Über neue Metalltrennungen im getrockneten Salzsäurestrom* (cf. P. JANNASCH, Prakt. Leitfaden d. Gew.-Anal., II. Aufl., S. 266). Nach diesem Verf. werden einige neue Trennungen ausgeführt. Fast immer werden die reinen Metalle im Destillationsgefäß abgewogen und mit verd. HNO_3 behandelt, deren Überschuß durch einen Luftstrom bei 120° vertrieben wird. Dann wird destilliert, wobei der HCl-Strom so reguliert wird, daß in der ersten Hauptvorlage keine Blasen austreten, ein Zurücksteigen aber verhindert wird. Soll das zurückbleibende Metallchlorid im Destillationsgefäß gewogen werden, so leitet man durch das noch heiße Rohr einen trocknen Luftstrom, um zur Vermeidung von Feuchtigkeitsanziehung den HCl zu verdrängen. Die Überführung der getrennten Metalle in die Wägungsform erfolgt nach den älteren Angaben von JANNASCH. — *Zinn und Cadmium*. Nach dem Vertreiben der überschüssigen verd. HNO_3 wird im HCl-Strom destilliert: bei 140 — 150° destilliert ein Öl ($SnCl_4$), das sich leicht weitertreiben läßt; außerdem bildet sich in feinen Krystallen ein schwerer flüchtiges Sublimat. In $2\frac{1}{2}$ Stdn. kann die Dest. bei 280 — 320° quantitativ zu Ende geführt werden. Das in der Vorlage befindliche Sn wird als SnS gefällt u. als SnO gewogen, während $CdCl_2$ direkt gewogen, dann noch in $CdCO_3$ übergeführt und als CdO wieder gewogen wird. Hier, wie in allen folgenden Fällen wird nachgewiesen, daß die abgeschiedenen Ndd. frei vom zweiten Metall sind. Die Beleganalysen zeigen gute Resultate, die unabhängig vom Mengenverhältnis der Metalle sind.

Wismut und Cadmium. Die Dest. des Bi beginnt bei 180° und wird durch Steigern der Temperatur auf 260 — 280° und schließlich auf 340 — 350° beschleunigt. Die vollständige Trennung verlangt aber ca. 3 Stdn., da die letzten Teile des $BiCl_3$ nur sehr schwierig übergehen. In solchen Fällen unterbricht man zweckmäßig die träge werdende Dest. und gibt nach dem Erkalten 2—3 Tropfen konz. HNO_3 zur Salzmasse; die wieder fortgesetzte Dest. verläuft nun viel schneller, was auch bei anderen Trennungen ausgenutzt werden kann. — *Wismut und Silber*. Metallisches Bi und trocknes $AgNO_3$ wurden mit verd. HNO_3 behandelt und durch Dest. von einander getrennt. Die Trennung erfolgt sehr leicht in 2 Stdn. bei 260° .

Antimon und Blei. Nach gewöhnlicher Behandlung des Bi und $Pb(NO_3)_2$ beginnt $SbCl_3$ bei 150° zu destillieren; allmählich wird die Temperatur auf 250° gesteigert und schließlich der Vers. beendet, wenn kein $SbCl_3$ mehr beobachtet wird. Bei der Trennung des *Antimons vom Kupfer* beginnt die Dest. ebenfalls bei 150° , verlangt aber schließlich 300 — 320° zur Beendigung in 2 Stdn. Das Cu kann nicht direkt gewogen werden, da der Rückstand ein Gemenge von Chlorid und Chlorür ist. Die Trennung des *Antimons vom Cadmium* verläuft wie die des Bi und kann ebenfalls durch Zusatz von konz. HNO_3 nach Unterbrechung der Dest. gefördert werden. Durch ca. 1-stünd. Erhitzen auf ca. 250° können *Antimon und Silber* außerordentlich leicht getrennt werden. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 473—87. 21/12. 1906. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

FRANZ.

P. Jannasch u. E. Heimann, *Über Metalltrennungen im Salzsäurestrom. Zur Abwehr* der von FRIEDHEIM (Z. f. anal. Ch. 44. 465; C. 1906. II. 987) gegen die

HCl-Methode (cf. vorst. Ref.) gerichteten Angriffe wird noch einmal auf die prinzipielle Richtigkeit ihrer Grundlage hingewiesen und ferner durch Wiederholung der angegriffenen Verff. die Zuverlässigkeit ihrer Resultate gezeigt. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 488—98. 21/12. 1906. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) FRANZ.

A. Schlicht, *Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Kalium*. Vf. schmolz phosphormolybdänsaures Ammonium zur Entfernung des NH_3 mit Na_2CO_3 zusammen und erhielt dadurch eine in H_2O l. Verb., die, in salpetersaurer Lsg. mit einem Kaliumsalz erhitzt, selbst bei Anwesenheit geringer Mengen letzteren Salzes beim Abkühlen einen gelben Nd. abscheidet. Ca- und Mg-Verbb. geben keine Fällung mit diesem Reagens. Da neben der leichten Ausführung dieser Rk. nur einige selten vorkommende Stoffe für die Niederschlagbildung in Frage kommen, so schlägt Vf. die *Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Kalium* vor. Vf. ist noch damit beschäftigt, die Empfindlichkeitsgrenzen etc. zu studieren. (Chem.-Ztg. 30. 1299 bis 1300. 29/12. 1906. Breslau. Agrik.-chem. Versuchsstat. d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Schlesien.) GEITZ.

Gabriel Bertrand und Maurice Javillier, *Über eine außerordentlich feine Methode zur Fällung des Zinks*. (Vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 939 u. 1028; C. 93. I. 202). Versetzt man eine etwas Zn u. eine genügende Menge Kalk enthaltende Lsg. mit überschüssigem NH_3 und erhitzt sie zum Kochen, so scheidet sich allmählich Calciumzinkat in mikrokristallinischem Zustande ab. Dieses Zinkat ist in Ggw. von überschüssigem Kalk derart swl., daß es zur quantitativen Abscheidung des Zn dienen kann. Man versetzt z. B. 500 ccm W., welche weniger als 0,001 g Zn enthalten, mit einigen ccm Kalkmilch oder mindestens 50 ccm Kalkwasser und 10—15% konz. NH_3 , filtriert, wenn nötig, kocht die Fl. so lange, als sich alkal. Dämpfe entwickeln, läßt sodann erkalten und filtriert das mit CaCO_3 verunreinigte Zinkat ab. Diesen Nd. löst man in HCl, dampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand in etwas W. wieder auf, fällt den Kalk in Ggw. von NH_3 als Oxalat aus, filtriert, dampft das Filtrat wieder ein, glüht den Rückstand in Ggw. von H_2SO_4 und bringt ihn als ZnSO_4 zur Wägung. Das W. und die Reagenzien müssen absolut frei von Zn sein. Durch gleichzeitige Anstellung eines blinden Vers. vermeidet man die Fehler, welche durch die geringe Löslichkeit des Calciumoxalats und die aus den Glasgefäßen stammenden fixen Bestandteile der Reagenzien begangen werden. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Zinkrk. dürfte bei 1:500000 noch nicht erreicht sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 900—2. [3/12.* 1906.])

DÜSTERBEHN.

E. Piñerus Alvarez, *Über eine in der chemischen Analyse anwendbare Reaktion der Kobaltsalze*. Wie DONATH (Z. f. anal. Ch. 40. 137; C. 1901. I. 1217) geseigt hat, erhält man durch Zusatz von festem Ätskali zu Co-Lsgg. oder von ganz konz. Lauge besonders in der Wärme eine blaue Fl. infolge Wasserabgabe des anfänglich entstandenen Co(OH)_2 ; dieselbe Rk. entsteht auch durch Ba(OH)_2 , CaCl_2 und andere W. entziehende Substanzen. Die Rk. ist sehr empfindlich und tritt auch schon bei Zugabe eines Tropfens einer Co-Salzlsg. (1:100) zu überschüssiger kochender konz. Kali- oder Natronlauge auf, so daß sie zur Erkennung von Co benutzt werden kann; bei Ggw. von Ni ist auch bei Spuren von Co der Nd. deutlich blau gefärbt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 445—46. 15/12.; Chem. News 94. 306. 28/12. 1906. Madrid. Univ.)

DITTRICH.

N. Orlow, *Über einige Reaktionen des Quecksilberjodids*. Vf. verweist zunächst auf seine Arbeiten über die Rkk. zwischen PdCl_2 und unl. Jodiden (Chem.-Ztg. 30. 714; C. 1906. II. 630). Weitere Vers. ergaben: PdCl_2 erzeugt mit HgJ_2 in methyl-

alkoh. Lsg. einen schwarzen Nd. von PdJ_2 , dessen Analyse im Mittel (aus 2 Bestat.) 29,52% Pd (berechnet: 29,44%) ergab. Frisch gefälltes, mit Methylalkohol gewaschenes AgCl färbt sich mit einer methylalkoh. Lsg. von HgJ_2 deutlich gelb; doch ist in der filtrierten Fl. kein Chlorid nachweisbar; NaOH erzeugt keine Fällung, PdCl_2 gibt schwarze Trübung und Fällung von PdJ_2 ; es bildet sich dabei wahrscheinlich eine Doppelverb. von HgJ_2 mit AgCl . Eine wss. Thalliumchlorürlsg. gibt mit einer methylalkoh. Lsg. von HgJ_2 einen roten Nd. des letzteren Jodids. Eine wss. BiCl_3 -Lsg. bleibt indes, mit alkoh. HgJ_2 -Lsg. versetzt, vollständig klar und farblos. Eine wss. Lsg. von Thalliumchlorür bleibt mit einem großen Überschuß von frisch bereitetem AgJ oder AgBr unverändert, das Filtrat hiervon gibt mit KJ oder mit AgNO_3 Fällungen von Thalliumjodid oder AgCl , ein Beweis, daß die Lsg. unverändertes Thalliumchlorür enthält. (Chem.-Ztg. 30. 1301. 29/12. 1906. Staraja-Russa.) GETTZ.

Francisco P. Lavallo, *Zur Traubenzuckerbestimmung mit stark alkalischer Fehlingscher Lösung*. Vf. beschreibt die Ausführung seiner titrimetrischen Traubenzuckerbest., da seiner Methode (Chem.-Ztg. 30. 17; C. 1906. I. 599) der Vorwurf gemacht wurde, daß trotzdem eine Reoxydation des Cu_2O eintrete, was das Erkennen der Endrk. schwierig mache. Vf. bringt die stark alkal. mit etwas NH_4Cl versetzte FEHLINGSche Lsg. in einen Erlenmeyerkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt die Bürette mit der zu untersuchenden Zuckerlsg. und durch die andere eine Röhre, die mit einem U-Rohr in Verb. steht, das mit H_2SO_4 getränkten Bimsstein enthält. Die Lsg. im Kolben wird erhitzt, es entwickelt sich NH_3 . Ist alle Luft aus dem Kolben durch NH_3 verdrängt, so beginnt man mit der Titration; so läßt sich das Ende der Operation scharf beobachten, da keine Reoxydation eintreten kann. Verschiedene, auf diese Weise mit reiner *Glucose*, mit *glucosehaltigem Harn*, mit *Invertzucker* und mit *Milchzucker* ausgeführten Bestat. wurden nach ALLIENS Methode kontrolliert und ergaben übereinstimmende Zahlen. (Chem.-Ztg. 30. 1301—2. 29/12. 1906. Buenos-Aires.) GETTZ.

Dégoul, *Über die Analyse der mit Öl gekochten Farben und der Gemälde überhaupt*. Bei einer Unters. einer Farbe wird man zu prüfen haben auf die Natur des angewandten Öles, auf die vorhandenen Metalloxyde und auf den Farbkörper. Zur Trennung der eigentlichen Farbe im Farbkörper dient: a) Behandlung mit Bn. , Ä. oder PAe. , b) Einsäuerung oder c) Verseifung der Ölbestandteile. Dem Lösungsmittel nach a) setzt man zweckmäßig etwas Aceton oder Amylalkohol zu, damit keine fremden Bestandteile extrahiert werden. Das Verf. nach b) wird besonders bei beständigen Mineralfarben und das nach c) nur beim Versagen des Extraktionsverf. benutzt. Das angewandte Öl bestimmt zu charakterisieren, ist wohl meist ausgeschlossen, nur aus seinen organoleptischen Eigenschaften kann man seine Natur folgern. Aus der Aschenanalyse ergibt sich die Zus. des angewandten Mineralfarbstoffs. Ferner wird man einen Teil der Substanz im Versuchrohr erhitzen (Prüfung der Dämpfe, des Geruchs etc.), weiter die Substanz u. Mk. prüfen und gewisse Rkk. ausführen. In einer Tabelle stellt Vf. die Rkk. der gebräuchlichsten Lacke verschiedener Farbstoffe gegen A. , konz. H_2SO_4 , u. 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. zusammen, doch muß bezüglich dieser Rkk. und anderer zum Nachweis von Farbstoffen auf das Original verwiesen werden. (Mon. scient. [4] 20. II. 883—85. Dezember 1906.) ROTH-Cöthen.

F. Ditthorn und E. Gildemeister, *Eine Anreicherungs-methode für den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser bei der chemischen Fällung mit Eisenoxy-*

chlorid. Der große Verlust an Typhuskeimen, die zum Nachweis nach den bisherigen Verff. in Betracht kommen, wie die noch hinzutretenden verschiedenen schädigenden Einflüsse haben die Vff. veranlaßt, Verss. mit einer neuen Methode anzustellen, durch die es möglich wurde, nicht nur die gesamte Anzahl der im Eisenoxychlorid-Nd. vorhandenen Keime für das Kulturverf. anzuwenden, sondern auch noch die bei weitaus höheren Verdünnungen vorhandenen wenigen Keime durch Anreicherung zu vermehren und so die Möglichkeit zu schaffen, die Typhusbacillen aus dem Nd. mit bedeutend vermehrten Chancen auf die DRIGALSKI-CONRADISCHEN Platten zu bringen. Das zu untersuchende W. wird nach MÜLLERS Angabe (Z. f. Hyg. 51. 1; C. 1906. I. 83) mit Eisenoxychlorid versetzt, der Nd. durch ein steriles Filter filtriert und in 100 ccm sterile Rindergallendf. gebracht; diese Mischung wird 24 Stdn. bei 37° gehalten, u. darauf wird ca. 1 ccm derselben auf die erwähnten Platten verstrichen. Bei sehr geringer Anzahl von Typhuskeimen kann man die Anreicherungsdauer auf 72 Stdn. ausdehnen. Erforderlich ist möglichst steriles Arbeiten. Das Verf. bewährt sich im nicht zu keimhaltigen W. (Hygien. Rdsch. 16. 1376—80. 15/12. 1906. Posen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

F. Willy Hinrichsen und Erich Kedesdy, Über die Untersuchung von Eisengallustinten. Die Ermittlung des Gehaltes an Gerb- und Gallussäure, der nach den Bestst. für amtliche Tintenprüfung vom 1. August 1888 mindestens 30 g im l für Eisengallustinten der Klasse I. betragen soll, geschieht wie folgt: 10 ccm Tinte werden mit der gleichen Menge konz. HCl versetzt und viermal mit je 50 ccm Essigsäureäthylester in dem von ROTHE angegebenen Schüttelapp. (Denkschrift d. K. Materialprüfungsamtes Berlin 1904. S. 55) ausgeschüttelt. Durch Auswaschen mit halbgesättigter KCl-Lsg. wird in den Ester übergegangenes FeCl₃ entfernt; Gerb- u. Gallussäure verbleiben in der Esterschicht. Der Essigester wird sodann in einer gewogenen Schale abgedampft u. der Rückstand 4 Stdn. bei 140° getrocknet. Man erhält so das Gewicht der wasserfreien SS. zusammen. Durch Addition von $\frac{1}{2}$ des gefundenen Gewichts erhält man das Gewicht der wasserhaltigen Stoffe. Das Fe bestimmt man nach Zerstören der organischen Substanz durch vorsichtiges Glühen in schwach salzsaurer Lsg. jodometrisch, oder man fällt es direkt in der Tinte durch NH₃ und (NH₄)₂S₂O₈ als Hydroxyd aus, löst dieses in HCl und bestimmt das Metall mittels Jod. Zur Kontrolle der direkt erhaltenen Gewichte der Gerb- und Gallussäure sind verschiedene Verff. ausgearbeitet, so die Titrationen mit CuSO₄ oder mit J. Anlehnend an den Vorschlag DREAPEs (Chem. News 90. 111; C. 1904. II. 1348) versetzt man die wss. Lsg. der beiden SS. mit CaCO₃ und und CuSO₄ im Überschuß und titriert das überschüssige CuSO₄ mit eingestellter Gerbsäurelsg. zurück. Als Indicator dient K₄Fe(CN)₆ (Tüpfelanalyse). Zur jodometrischen Best. versetzt man die Lsg. der SS. mit NaHCO₃ und einem Überschuß von J, läßt 24 Stdn. stehen und mißt das überschüssige J mit Na₂S₂O₃. (Chem.-Ztg. 30. 1301. 29/12. 1906.) GERTZ.

Technische Chemie.

Gustav Christ & Co., Säulen-Destillierapparat, insbesondere zur Gewinnung von destilliertem Wasser. Das Prinzip der mehrstufigen Verdampfapparate, die den Dampf aus einem Verdampfer zur Heizung eines folgenden unter niedrigerem Druck arbeitenden Verdampfers benutzen, verwendet die Firma zur Konstruktion ihres im Original abgebildeten *Säulenapparates*. Derselbe eignet sich besonders zur Wasserdest. u. setzt sich aus drei App. zusammen. Der unterste mit dem höchsten Druck arbeitende Verdampfer wird durch Kesseldampf (auch Abdampf von Dampf-

maschinen) geheizt. In dem dritten Gefäß geschieht die Verdampfung unter Atmosphärendruck; der darin entwickelte Dampf wird in einem Kondensator niedergeschlagen, in welchem sich auch die Kondensate der vorhergehenden Verdampfer, nachdem sie unterwegs ihre überschüssige Wärme an die vorhergehenden Gefäße abgegeben haben, ansammeln. Ein seitlich angebrachter Kühler dient zur Abkühlung des W. Diese mehrstufigen Destillierapparate gestatten eine vollkommene Ausnützung des Heizdampfes und brauchen ein mit wachsender Stufenzahl sinkendes Quantum von Heizdampf und Kühlwasser. (Chem.-Ztg. 30. 1302. 29/12. 1906. Berlin O.) GETTZ.

H. Schweikert, Über Reinigung von Wasser mittels Eisenhydroxyd und ein Verfahren zur Herstellung einer geeigneten Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd ohne Dialyse. Vf. empfiehlt das kolloidale Eisenoxydhydrat zur Beseitigung suspendierter Stoffe, gelöster organ. Substanzen, von Eisenrübungen und Bakterien an Stelle von anderen Eisenverbb., Tonerdesalzen oder anderen Fällungsmitteln. Bei Verwendung des Hydroxyds vor der Filtration von W. durch Sand im Großen kann der entstandene Nd. zur B. der auf der Sandoberfläche erforderlichen „Schleimschicht“ benutzt werden.

Die *Herst. des kolloidalen $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$* hat sich Vf. patentieren lassen (DRP. 173 773 vom 8/7. 1904): Fe_2Cl_6 -Lsg., die frei von H_2SO_4 sein muß, wird allmählich mit einer in kleineren Mengen zugesetzten, gleichfalls H_2SO_4 -freien Na_2CO_3 -Lsg. in der Weise versetzt, daß man den entstehenden Nd. sich immer erst wieder auflösen läßt, und zwar so lange, bis die Lsg. sich mit Rhodansalzen nicht mehr blutrot färbt, aber im durchfallenden Lichte noch klar erscheint. Alsdann fügt man der Lsg. noch so viel einer stark verd. Sodalslg. hinzu, daß das Eisen sich als chlorhaltiges $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ abscheidet, die Fl. aber noch schwach sauer bleibt. Den Nd. läßt man abtropfen, wäscht ihn mit W. in nicht zu reichlicher Menge nach und befreit ihn möglichst von der Fl. durch Absaugen. Endlich wird der noch feuchte, gelatinöse Nd. in der nötigen Menge W., erforderlichenfalls unter Zusatz einer ganz geringen Menge von Fe_2Cl_6 , aufgelöst.

Diese $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ -Lsg. verhält sich Reagenzien gegenüber wie die durch Dialyse bereitete. 1 cbm der Lsg. kostet 31,70 Mark u. reicht zur Reinigung von 1000 cbm W. aus. Die bei der Herst. der Lsg. im Großen entstehenden Nebenprodd. würden sich noch verwerten lassen und den Preis weiter ermäßigen. (Chem.-Ztg. 31. 16 bis 18. 5/1. Bonn.) PROSKAUER.

H. Beckurts und R. Blasius, Bericht über den Betrieb der Braunschweiger Rieselfelder in den Jahren 1895—1900. Der Boden des Geländes hat sich zur Reinigung der Abwässer als Berieselungsfläche durchaus bewährt. Die Fläche des Geländes hat sich als hinreichend groß erwiesen, Belästigungen oder gar Gesundheitsschädigungen durch Geruch frisch berieselter Flächen sind nicht entstanden. Der Reinigungserfolg war zu allen Jahreszeiten ein so großer, daß unzulässige Verunreinigungen des Okerwassers in keinem Falle beobachtet worden sind. Eine Verunreinigung der Brunnen der benachbarten Dörfer oder der Brunnen innerhalb des Rieselfeldes selbst ist nicht nachgewiesen worden. Die landwirtschaftlichen Prodd. waren zum Gebrauche sehr geeignet; die Ertragnisse blieben bei den Körnerfrüchten hinter dem Mittelwerte zurück, überstiegen aber bei den Hülsenfrüchten, Wiesen, Hackfrüchten zum Teil sehr erheblich die in der Umgegend von Braunschweig üblichen Ernten. Die Gesamtkosten zur Reinigung der Abwässer Braunschweigs sind mit 94 Pf. pro Jahr und Kopf der Bevölkerung als mäßige zu bezeichnen. (Z. f. Hyg. 55. 232—94. Braunschweig.) PROSKAUER.

Theodor Meyer, *Das Öhlersche Verfahren zur Fabrikation von Salzsäure und Sulfat*. Vf. beschreibt das Verf. (DRP. 136998; C. 1902. II. 1350) zur Nutzbarmachung des Disulfats der HCl-Fabrikation und schildert eingehend die mechanische Behandlung von NaHSO_4 u. NaCl , wie Mahlen, Mischen etc. Am Schlusse bringt Vf. noch eine Zusammenstellung von Anlage und Herstellungskosten, sowie des Kraftbedarfes. (Chem.-Ztg. 30. 1295—99. 29/12. 1906.) GERTZ.

Konrad W. Jurisch, *Aus der Praxis der Ammoniak-soda-industrie*. (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 904; C. 1906. II. 1784). VIII. Carbonatierte Lauge. Es ist die nur zur Unters. benutzte Lauge von der Dicarbonatfällung, aus denen sich in Gläsern das Dicarbonat rasch zu Boden setzt; sie heißt auch Turmlauge. Die Unters. erstreckt sich auf den Cl-Gehalt, auf den freien Titer und den Gehalt an Gesamtammoniak. Es ergeben sich dabei Unterschiede, ob man mit oder ohne Salzsäure arbeitet. Mit Salzsäure wird die CO_2 besser ausgenützt, man verschwendet aber viel Sals, und die fabrizierte Soda ist unrein. — Mutterlauge. Mutterlauge ist durch Filtration vom ausgefällten Dicarbonat getrennte carbonatierte oder Turmlauge, solange als sie noch nicht durch Waschwasser und andere Wässer verd. ist; sie enthält im etwa 63 g doppeltkohlensaures Natron-Ammoniak, 187 g NH_4Cl und 120 g NaCl ; ihre Färbung rührt von organischen Substanzen her, die teils mit dem NH_3 von der Dest., teils mit der CO_2 von den Kalköfen eingeführt werden. — Filtration. Vgl. das Original. — Filterlauge. Es ist die durch Waschwasser verd. Mutterlauge; sie kommt zur Dest. zusammen mit den schwachen Ammoniakwässern der Gasfänge, allen übrigen noch wertvollen, NH_3 -haltigen Abwässern und dem frischen Gaswasser. — Ausführlicheres s. Original. (Chem.-Ztg. 30. 1073—75. 31/10. 1906.) BLOCH.

E. Kochs, *Weitere Beiträge zur Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades tonerdehaltiger Silicate*. Wie früher (Z. f. angew. Ch. 14. 719; C. 1901. II. 508) die sieben Klassen feuerfester Tone nach BISCHOF und die Pyroskope von SEEGER (Handwörterbuch der Chemie 12. 31. 34) Grundlage der Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades aus der chemischen Zus. saurer tonerdehaltiger Silicate waren, so erfolgt jetzt eine solche Berechnung für basische Silicate nach der Experimentaluntersuchung von GREDT (Stahl u. Eisen 9. 759). Letzterer hat Gemische von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und MgO , welche so zusammengestellt waren, daß die Zusammensetzung eines Singulosilicates gegeben war, auf ihre Schmelzbarkeit untersucht. Die Verss. zerfallen in zwei Reihen, indem einmal eine konstante Menge SiO_2 mit wechselnden Quantitäten Al_2O_3 und CaO zusammen traf und dann in einem Gliede dieser Reihe CaO allmählich durch MgO ersetzt wurde. Die hierbei erhaltenen Resultate gruppiert der Vf. nach der Höhe der FF. und berechnet aus der prozentischen Zus., wieviel Al_2O_3 auf 1 CaO (Flußmittelverhältnis), wieviel Al_2O_3 auf 1 SiO_2 (Kieselsäureverhältnis) und wieviel SiO_2 auf 1 Mol. Basis (CaO) kommt. In der ersten Reihe findet man im Gegensatz zu den sauren Silicaten keinen Zusammenhang zwischen Flußmittel- und Kieselsäureverhältnis einerseits und dem F. andererseits. Dagegen kann man nach dem Verhältnis $\text{SiO}_2 : 1 \text{CaO}$ die 21 Beispiele in zwei Gruppen sondern, je nachdem $\text{SiO}_2 : \text{CaO} \geq 1$. $\text{SiO}_2 : \text{CaO} > 1$ bedeutet ein Polysilicat, und in der Gruppe derselben besteht genügende Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem F., was für die Richtigkeit der früher aufgestellten Formel spricht. Die übrigen Glieder dieser Reihe sind basische Metasilicate, sind also sehr reich an CaO ; und da nun die Feuerfestigkeit der Aluminiumsilicate auf dem Tonerdegehalt beruht, während bei den sauren Silicaten das CaO nur als Flußmittel in Rechnung zu setzen war, so müssen zur Erklärung

der hohen Feuerfestigkeit der basischen Verbb. andere Gesichtspunkte aufgesucht werden.

Nach ZULKOWSKI (Die Chem. Ind. 24. 445; C. 1901. II. 712) vermag nun SiO_2 nicht mehr als 1 CaO fest zu binden; überschüssiges CaO kann aber mit Al_2O_3 die feuerfeste Verb. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ca}_2$, Dicalciumaluminat, bilden. Demnach kommt dem CaO in den basischen Silicaten eine doppelte Bedeutung zu: in der Verb. CaSiO_3 ist es Flußmittel, in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ca}_2$ der Tonerde gleichwirkend. Für die Berechnung des Schmelzbarkeits- oder Feuerfestigkeitsquotienten dieser basischen Silicate ergibt sich also folgender Weg: Aus dem SiO_2 -Gehalt wird die der Formel CaSiO_3 entsprechende, als Flußmittel wirkende Menge CaO gefunden, das übrig bleibende CaO wird nach $2\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ auf Al_2O_3 umgerechnet und als solche zur bereits vorhandenen Tonerde addiert. Diese korrigierten Werte ergeben berechnete F., welche mit den GREDTSchen gut übereinstimmen; einige Literaturbeispiele (ZULKOWSKI) werden ebenfalls zum Vergleich herangezogen.

Bei den magnesiainhaltigen Mischungen liegen nur solche vor, deren Zus. einem Metasilicat entspricht, so daß die Formel für den Quotienten direkt anwendbar ist. Vielfach stimmen die unter der Voraussicht, daß CaO durch MgO ersetzbar sei, ausgeführten Berechnungen mit den GREDTSchen Resultaten überein, wenngleich auch einzelne nicht aufzuklärende Fälle vorhanden sind. Ließe sich das durch Rechnung aufgestellte Postulat, daß nämlich basisches Kalk- und Magnesiametasilicat den gleichen F. haben, durch den Vers. bestätigen, so wäre damit die Richtigkeit der Berechnungsmethode bewiesen. Als Beispiel einer basischen Magnesiainmischung von großer Feuerbeständigkeit wird der Magnesitiegel (Stahl u. Eisen 13. 218) angeführt. Ferner sei auf die Parallele zwischen Schlacken und den Mineralien Granat u. Gehlenit (Stahl u. Eisen 12. 274) hingewiesen; die Rechnung ergibt ebenfalls, daß Gehlenit schwerer schmelzbar ist als Granat.

Im Anhang werden zwei Punkte der älteren Arbeit korrigiert: die Thomaschlacke ist zu den basischen Silicaten zu zählen, wie auch der Zement, was an einem praktischen Beispiel (ZULKOWSKI) demonstriert wird. (Z. f. angew. Ch. 19. 2122—29. 23/12. [9/8.] 1906. Wiesbaden. SCHMITTS Lab.) FRANZ.

Frederik Carlson, *Neue Methode zur Darstellung von Kalkstickstoff*. Das nach dem Patent 163320 (C. 1905. II. 1059), nach welchem die Ausbeute bei der Darst. von Kalkstickstoff aus CaCl_2 und N_2 durch Zusatz eines Chlorids, z. B. von 23% *Calciumchlorid*, erheblich verbessert wird, dargestellte Prod. hat die unangenehme Eigenschaft, beim Lagern stark W. anzuziehen, da das CaCl_2 in ihm größtenteils noch unverändert enthalten ist. Auch verliert es an Haltbarkeit, indem N , wahrscheinlich in Gestalt von NH_3 , weggeht. Vf. ersetzte deshalb, auf Vorschlag seines Vaters Oskar Carlson, das CaCl_2 durch *Calciumfluorid* und erzielte dadurch ein nicht hygroskopisches Prod., eine noch größere Ausbeute an Kalkstickstoff, eine weitere Erniedrigung der Darstellungstemperatur und eine bequeme und gefahrlose Darstellungsweise, da CaF_2 kein W. anzieht, und sich infolgedessen keine explosiven Acetylen-Luftgemische bilden können. (Chem.-Ztg. 30. 1261. 19/12. 1906. Dresden. Lab. für Elektrochemie und physik. Chem. der Techn. Hochschule. — Stockholm.) HAHN.

Alexander E. Outerbridge, *Neue Fortschritte in der Metallurgie* (vgl. Journ. Franklin Inst. 160. 401; C. 1906. I. 412). Vf. berichtet über Theorien, betreffend die Beschaffenheit der Materie, behandelt die Produktion von Eisen, Stahl, Eisenlegierungen, Stahlhärtungsmitteln, Nickel-Vanadium-Stahl, Verwertung der Hochofenschlacke zur Erzeugung von Zement, die Ausbreitung der Alumintheorie, die Pro-

duktion von Kupfer, Aluminium, Silber und anderer Metalle und verweist auf die beträchtliche Zunahme der Goldgewinnung. (Journ. Franklin Inst. 162. 345—69. November [4/10.] 1906.) MEUSSEK.

J. Lewkowitsch, *Chrysalidenöl*. Das durch Ausziehen von Seidenspinnerpuppen mit Ä. im Laboratorium erhaltene Öl gab folgende Zahlen: VZ. 194,0, Jodzahl 117,8, Unverseifbares 4,86%, SZ. 62,8, im Großen dargestelltes u. gebleichtes Öl dagegen D⁴⁰. 0,9105, VZ. 190,0, Jodzahl 116,3, Unverseifbares 2,61%, SZ. 27,51, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 281,7, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 34,5°. Das Öl dürfte in der Seifenindustrie Verwendung finden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 659—60. 1/12. 1906. London.) DITTRICH.

L. Spiegel, *Die praktische Bedeutung des Schmelzpunkts von Paraffin und Mischungen von solchem mit hochschmelzenden Stoffen*. Wenn GRAEFE (Chem.-Ztg. 28. 1144; C. 1905. I. 306) die Ansicht vertritt, daß der „wahre“ F. eines Paraffins nur nach SHUKOW bestimmt werden kann, und diese damit zu stützen sucht, daß man aus einem Gemisch von Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen unterhalb des scheinbaren F. Paraffin abpressen kann, so muß zweierlei erwidert werden: Einmal enthält die Vorschrift, nach welcher GRAEFE arbeitet, in der Forderung, daß das Thermometer 5 Min. lang bei der Schmelztemperatur stehen bleiben soll, eine Modifikation des SHUKOWschen Verf., welche als willkürlich angesehen werden muß, denn nur das Stehenbleiben des Thermometers bis zum völligen Erstarren könnte für den wahren F. in Betracht kommen. Andererseits aber kann man aus Paraffinen ohne hochschmelzende Zusätze bei Temperaturen unterhalb des nach GRAEFE ermittelten wahren F. ebenfalls leichter schmelzende Bestandteile abpressen, wobei der F. des Rückstandes steigt. Dazu kommt noch, daß die Resultate der Biegeproben bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der älteren F.-Best. als mit denen der GRAEFESchen zeigen, so daß letztere nur wenig Bedeutung für die Beurteilung eines Kerzenmaterials haben können. — Die Beanstandung der FF. in Patent Nr. 136 274 (C. 1902. II. 1350) seitens GRAEFES ist aus dem Grunde hinfällig, weil die angegebenen FF. nach den damals bekannten Methoden richtig bestimmt sind. (Chem.-Ztg. 30. 1235. 12/12. 1906. Berlin. Chem. Abt. des Pharmak. Inst. der Univ.) FRANZ.

Ed. Graefe, *Über Mischungen von Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen*. Der Vf. weist die in vorstehender Arbeit erhobenen Einwendungen als unrichtig zurück. (Chem.-Ztg. 31. 19—20. 5/1. 1907. [14/12.] 1906. Webau.) FRANZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8m. Nr. 177952 vom 31/10. 1905. [28/11. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittels der Farbstoffe der Indanthrenklasse*. Zur Erzeugung gleichmäßiger und gut durchgefärbter echter Nuancen auf Baumwollstückerzeugnissen mittels Indanthrenfarbstoffen klotzt oder plätscht man den Stoff u. behandelt ihn darauf mit einer alkalischen reduzierenden Lsg. von Hydro-sulfit, Eisenvitriol, Zinnsalz u. s. w. Als Farbstoff kommen Indanthren 8 und 9 selbst, sowie alle anderen Küpfenfarbstoffe der Anthracenreihe in Frage, z. B. das

Flavanthren, das *Melanthren* (Pat. 157685; vgl. C. 1905. I. 483), das *Fuscanthren* (Pat. 160814; vgl. C. 1905. II. 283), das *Cyananthren* und das *Violanthren* (franz. Pat. 349 531).

Kl. 10 a. Nr. 177691 vom 18/3. 1905. [13/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161952 vom 22/10. 1903; vgl. C. 1905. II. 725.)

Otto Hörenz, Dresden, *Verfahren zur Abkühlung der nach Patent 161952 erzeugten Gase*. Die gemäß dem Hauptpatent erzeugten Gase werden nun noch zur Expansion gebracht, wodurch Kälte erzeugt wird, die zur Umspülung u. Abkühlung der vor der Expansionsvorrichtung liegenden Rohrleitung, durch welche die Gase abgeleitet werden, benutzt wird, so daß die Gase stark abgekühlt werden, infolgedessen eine teilweise Verflüssigung eintritt, u. die einzelnen Bestandteile der Gase getrennt gewonnen werden können.

Kl. 12 a. Nr. 179 046 vom 26/11. 1905. [29/11. 1906].

Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zur Regelung des Minderdruckes in Destilliergefäßen*. Um ohne Anwendung von Vakuumpumpen oder Dampfstrahlsangeapparaten den Minderdruck bei der *Dest. im Vakuum* zu regeln, erzeugt man den Minderdruck nun durch die Flüssigkeitssäule des kondensierten Destillats selbst und regelt ihn durch die nach Bedarf einstellbare Höhe dieser am Kondensator hängenden Flüssigkeitssäule. Zu dem Ende sind in verschiedener Höhe des vom Kondensator senkrecht nach unten führenden Ableitungsrohres für das Kondensat Ablaufhähne angebracht, welche gestatten, das Kondensat in beliebiger Höhe aus dem Ableitungsrohr abfließen zu lassen u. dadurch die Höhe der Flüssigkeitssäule zu variieren. Mit dem Fortschreiten der *Dest.* steigt auch das D. des kondensierten Destillates. Infolgedessen wird auch der Minderdruck in dem Destillationskessel selbsttätig erhöht. Wenn z. B. infolge starker Heizung des Kessels eine größere Menge Destillat erzeugt wird, als dem eingestellten Minderdruck entspricht, so verlängert sich bei der vorliegenden Einrichtung sofort selbsttätig die Flüssigkeitssäule und erhöht den Minderdruck.

Kl. 12 i. Nr. 178762 vom 30/8. 1904. [16/11. 1906].

Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, St. Petersburg, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren*. Um eine die Rk. schädigende Überhitzung der Kontaktmasse zu verhüten, wird bereits gemäß dem brit. Pat. 11969/1902 dem Kontakttapp. ein Raum vorgeschaltet, in welchen die überschüssige Wärme der Kontaktmasse ausstrahlt, und welchen die frischen SO_2 -Gase vor ihrem Eintritt in den Kontaktraum durchströmen, wobei sie auf die für die Rk. günstigste Temperatur gebracht werden. Da erfahrungsgemäß die größte Rk. mit größter Wärmeentw. sich im oberen, den einströmenden SO_2 -Gasen zugekehrten Teile des Kontakttapp. vollzieht, während im unteren Teil nur noch die Umsetzung des SO_2 -Rückstandes unter geringer Wärmeentw. stattfindet, so wird nun der Reaktionsapp. in zwei Teile zerlegt; in dem oberen, den genannten Wärmeausstrahlraum bildenden Abteil befindet sich am Boden eine Siebplatte, auf welcher der größte Teil der Kontaktmasse in dünner, gleichmäßiger Schicht ausgebreitet ist. Unmittelbar über dieser Schicht ist ein Thermometer angebracht, und die SO_2 -Gase werden auf eine solche Temperatur gebracht, besw. so warm eingeleitet, daß dieses Thermometer möglichst konstant 450° , d. i. die günstigste Umsetzungstemperatur, zeigt. An diesen ersten Kontakttapparatenteil ist nach unten dann der zweite von weit geringerem Querschnitt angeschlossen, der gut gegen Wärmeausstrahlung geschützt ist, nur noch eine kleine Quantität Kontaktmasse enthält, u. in welchem die Umsetzung der letzten Mengen

SO, zu Anhydrid erfolgt. In der Breite wird er von dem oberen weit überragt, so daß der ganze App. einen T-förmigen Längsschnitt besitzt. Die Wrkg. der Kontaktmasse soll infolge dieser Anordnung wesentlich erhöht werden.

Kl. 12i. Nr. 179288 vom 10/7. 1902. [27/11. 1906].

Atmospheric-Products Co., Niagara-Falls (V. St. A.), *Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf elektrischem Wege*. Die Vorrichtung bedient sich möglichst langgezogener elektrischer Lichtbogen unter Anwendung von Wechselstrom als Betriebsquelle, ohne die Vorteile des Gleichstromes preiszugeben. Das Verf. benötigt eine ungemein hohe Spannung des elektrischen Stromes und macht infolgedessen das Eingreifen von Selbstinduktion erforderlich, um den Energieausgleich statt durch Funkenbildung durch Lichtbogenbildung zu sichern. Danach besitzt der neue App. folgende Bauart: Die Welle der umlaufenden Elektroden wird von einer Wechselstromquelle mittels Synchronmotors in der Art angetrieben, daß die genannten Elektroden bei jeder Halbwellen des Stromes zur Zeit des Maximums der EMK. in Gegenüberstellung zu den ruhenden Elektroden kommen; in Verb. hiermit ist auf der genannten Elektrodenwelle ein Gleichrichter in der Art angeordnet, daß die Berührung der Bürsten mit seinen leitenden Teilen kurz vor Eintritt des Gegenüberkommens der Elektroden und die mit seinen nicht leitenden Teilen kurz nach dem Abreißen der Lichtbogen eintritt. Die elektrische Energie erfährt hierbei die beste Ausnutzung etc., indem durch den Synchronismus Pulsierungen ausgeschlossen sind, andererseits durch den Zeitpunkt des Gegenüberkommens der Elektroden die Bogenbildung unter allen Umständen gesichert ist. Die beschriebene Anordnung des Gleichrichters auf der Elektrodenwelle schließt die mit der üblichen, vom betreffenden App. unabhängigen Anordnung des (zweiteiligen) Gleichrichters bei Wechselstrom von so hoher wie der hier erforderlichen Spannung unvermeidbare Kurzschlußgefahr sicher aus, denn man hat es nunmehr in der Hand, bei ausgiebiger Bemessung der Isolierstrecken die Einrichtung so zu treffen, daß die Bürsten erst dann auf die Isolierstrecken treten, wenn der Lichtbogen abgerissen ist, die Bürsten also stromlos sind, und ferner nicht früher auf die Stromschlußstrecken treten, als bis die Elektroden in Bogenbildungsnahe stehen. Sehr zweckmäßig wird auch Regulierbarkeit der Lichtbogenlänge, bzw. Dauer in der Art vorgesehen, daß durch Verstellung des Feldes der Synchronmaschine die Winkelstellung der beweglichen Elektroden in bezug auf die Phasen der Wechselstromquelle so geändert werden kann, daß Aufgehen u. Erlöschen des Lichtbogens in beliebige Punkte der Phase der EMK. verlegt werden können, z. B. so, daß die Bogenbildung erst mit dem Höhenpunkt der EMK. einsetzt oder in einem früheren oder späteren Punkte eintritt.

Kl. 12k. Nr. 178620 vom 5/11. 1905. [13/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177172 vom 2/2. 1905; vgl. C. 1906. II. 1744.)

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat*. Bei Ausführung des Verf. des Hauptpat. erweist sich, wenn *Alkalinitrate* als Absorptionsmittel benutzt werden, ein Gehalt der Gase an *Schwefelwasserstoff* insofern als schädlich, als die gewonnenen Nitratlauge Schwefelverb. enthalten, welche allerdings durch die im Hauptpat. (Anspr. 2) vorgesehene Behandlung mit Kohlensäure beseitigt werden. Vorteilhafter ist es aber, die Aufnahme der Schwefelverb. durch die Nitratlauge überhaupt zu verhindern. Dies kann man nun dadurch erreichen, daß man den Gasen vor der Auswaschung des Ammoniaks entweder ihren Schwefelwasserstoffgehalt, z. B. mittels wss. Eisenoxysuspension entzieht, oder indem man Ammoniak u. Kohlensäure in solchen Salzlauge, wie z. B. Calcium- oder Magnesiumchlorid absorbiert, auf welche Schwefelwasserstoff über-

haupt nicht einwirkt, worauf man unter Durchleiten von Luft aus diesen Lauge Ammoniak und Kohlensäure durch Erhitzen austreibt, und die nun mit Ammoniakdämpfen u. Kohlensäure beladene Luft auf Alkalinitätslagg. einwirken läßt. Statt Luft kann man auch Kohlensäure enthaltende Gase, z. B. gereinigte Verbrennungsgase, durch die erhitze Lauge leiten oder der Luft, bezw. diesen Gasen vor oder hinter dem Abtreibapp. so viel Kohlensäure zusetzen, daß deren Menge zur Bicarbonatbildung ausreichend ist. Die Menge der durchzuleitenden Luft oder Gas wird so bemessen, daß in den abgeführten Gasen Ammoniak und Kohlensäure in solcher Verdünnung vorhanden sind, daß sich keine Ablagerungen von kohlensaurem Ammonium in den Rohrleitungen bilden können.

Kl. 12^a. Nr. 179300 vom 31/1. 1902. [29/11. 1906].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege mit Hilfe dunkler, elektrischer Entladungen. Bei der Darst. von Ammoniak aus technischen, neben Wasserstoff u. Stickstoff auch noch Kohlenoxyd enthaltenen Gasen, wie Mischgas oder Dowsongas, mittels dunkler, elektrischer Entladungen hat sich die hohe Reaktionswärme als der B. von Ammoniak hinderlich erwiesen, u. es werden eine Reihe von Körpern, u. a. vermutlich ein Polymeres des Formamids, $\text{HCO}\cdot\text{NH}_2$, gebildet. Um daher die B. von Ammoniak in möglichst hoher Ausbeute zu ermöglichen, wird nun während der Rk. die frei werdende Reaktionswärme durch geeignete Mittel, z. B. durch Anbringung beliebiger Kühlvorrichtungen entfernt, so daß zum wenigsten eine Temperatur von 80° nicht überschritten wird. Bei etwa 65° wurden 8% des angewandten Mischgases in Ammoniak umgewandelt.

Kl. 12^m. Nr. 179304 vom 1/11. 1905. [16/11. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Chromsäure. Bei der Gewinnung von Chromsäure aus Alkalichromaten, -bichromaten und schwefelsäurehaltiger Chromsäure, indem man die an die Chromsäure gebundenen Körper in Bisulfat überführt, bereitet die Trennung der letzteren von der Chromsäure Schwierigkeiten, welche nun dadurch vermieden werden, daß man diese Mischung zum Schmelzen erhitzt, wobei zwei fl., nicht miteinander mischbare Schichten von Bisulfat und Chromsäure entstehen, die sich mechanisch leicht voneinander trennen lassen.

Kl. 12^a. Nr. 179946 vom 14/7. 1904. [19/12. 1906].

Wilhelm Traube, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonsäurechloride mit einem Urethan auf mehr als 100° erhitzt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von Diäthylmalonyldiurethan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Diäthylmalonylchlorid u. Urethan bei $110-160^\circ$, ferner von Dipropylmalonyldiurethan und von Diäthylmalonyldiurethylan. Die Dialkylmalonyldiurethane sind dicke Öle, die sich mit Ä., Bzl. etc. mischen, in W. aber unl. sind. Sie besitzen sauren Charakter, indem sie von wss. Alkalien u. Ammoniak aufgenommen und aus der Lsg. durch Säuresatz wieder abgechieden werden. Durch kondensierend wirkende Mittel werden sie in die technisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren übergeführt. Außer zur Darst. von Dialkylbarbitursäuren sollen die Dialkylmalonyldiurethane auch selbst für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12^a. Nr. 179947 vom 24/6. 1905. [3/1. 1907].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen. Gleich der Cellulose, bezw. Hydrocellulose lassen sich auch

deren Salpetersäureester durch Einw. von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid in Acetylverb. überführen; die Anwendung eines Kondensationsmittels, wie Schwefelsäure, ist hierbei nicht unbedingt erforderlich, doch gewöhnlich zweckmäßig, da bei Ggw. eines solchen die Rk. schon bei gewöhnlicher Temperatur in ganz kurzer Zeit und in glatter Weise vor sich geht und die Einhaltung bestimmter Temperaturen durch Verwendung von Verdünnungsmitteln leicht ermöglicht wird. Bei erhöhter Temperatur, bezw. verlängerter Einw. findet gleichzeitig eine Abspaltung von Nitrogruppen statt. Die Nitroacetylcellulosen brennen weit ruhiger ab als die verwendeten Salpetersäureester; durch Behandeln mit gewissen Mitteln können sie der Nitrogruppen teilweise oder ganz beraubt werden. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Cellulosenitroacetat* aus *Nitrocellulose*. Eine aus *Kollodiumwolle* dargestellte *Acetylverb.* ist in Aceton löslich.

Kl. 12. Nr. 179948 vom 27/9. 1905. [3/1. 1907].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolalkali. Das Verf. zur Darst. von *Isoeugenol* aus *Eugenolalkali* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Eugenolalkali ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder freiem Alkali bei Luftabschluß auf etwa 200° erhitzt. Zur Ausführung des Verf. wird das Eugenolalkali in einem geschlossenen Kessel, unter Vakuum oder im Strom eines indifferenten Gases, z. B. Leuchtgas, bei 190—220° gebacken oder in einem kaffetrommelartigen App. unter denselben Verhältnissen geröstet. Das fertige *Isoeugenolalkali* stellt eine weiße, poröse Masse dar, die sich an der Luft schnell färbt und sich schnell in W. l. Aus der Lag. wird auf bekannte Weise das Isoeugenol mit Säuren ausgefällt. Dieses Verf. hat gegenüber den älteren ähnlichen Verff. den Vorzug, daß ohne Anwendung von A. oder überschüssigem Alkali eine vollkommene Umlagerung des Eugenols erzielt wird.

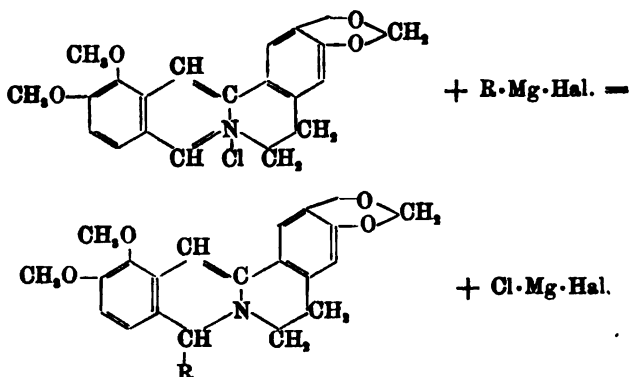
Kl. 12. Nr. 180087 vom 6/5. 1905. [4/1. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure. Die hochmolekularen ungesättigten SS. der Olefinreihe, wie *Ölsäure, Erucasäure, Brassidinsäure* verbinden sich mit Jodwasserstoff, wenn man sie mit Phosphor, Jod u. W. behandelt; die dabei entstehenden öligen Prodd. sind aber bisher wenig untersucht und auf ihre Reinheit niemals geprüft worden. Es wurde nun gefunden, daß diese Präparate organisch gebundenen Phosphor enthalten, dessen Entfernung durch Krystallisation sehr schwer u. jedenfalls mit erheblichen Verlusten verbunden ist; daß ferner diese phosphorhaltigen Beimengungen in die Salze der betreffenden SS. übergehen, und daß endlich solche phosphorhaltigen Präparate auch entstehen, wenn man fertigen Jodwasserstoff, der mit Hilfe von Phosphor bereitet ist, in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in Eisessig, auf die ungesättigten SS. der Olefinreihe einwirken läßt. Für die Verwendung der Monojodfettsäuren in der Heilkunde war es wichtig, die Bildung dieser phosphorhaltigen Produkte zu vermeiden. Das ist nur möglich durch Verwendung von Jodwasserstoff, der frei von Phosphorverb. ist, der also nicht nach dem üblichen Verf. aus Jod, Phosphor und W. dargestellt ist. Man verwendet für den Zweck am besten eine konz. Eisessiglag. von Jodwasserstoff, der aus Jod und Copaiavöl dargestellt ist, und schüttelt damit die ungesättigte S. vorteilhaft unter gelindem Erwärmen, bis sie mit Jodwasserstoff gesättigt ist. Die Rk. geht auch bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Erwärmen begünstigt. Die entstandene *Jodfettsäure* wird durch Waschen mit W. und etwas schwefliger S. von Jod und Essigsäure befreit u. kann dann direkt zur Darst. der medizinisch wichtigen Salze verwendet werden. *Monojodbehensäure*, aus *Erucasäure* und phosphorfreien Jodwasserstoff, ist eine

farblose, feste M., die unterhalb Bluttemperatur schm. Die *Monajodstearinsäure* aus Ölsäure ist ein schwach gelbliches Öl.

Kl. 12 p. Nr. 179212 vom 10/11. 1904. [27/11. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins*. Es wurde gefunden, daß die Salze des Berberins beim Zusammenbringen mit magnesiummetallorganischen Verbb., bereitet aus Halogenkohlenwasserstoffen, Magnesium und Ä. unter B. neuer Basen reagieren. Unter Zugrundelegung der von GADAMER für die *Berberinsalze* aufgestellten Formel vollzieht sich z. B. bei Anwendung des Chlorids die Rk. anscheinend in folgender Weise:



Dieser Auffassung zufolge wären die erhaltenen Substanzen als Derivate des *Dihydroberberins* aufzufassen. An Stelle des Chlorhydrats können auch andere Salze des Berberins, wie z. B. das Bromid, Jodid, Cyanid, Sulfat, Nitrat, in Anwendung gebracht werden. Die neuen Verbb. sind wohl charakterisierte gelbe Basen, welche gut krystallisierte, gelbgefärbte Salze liefern. Die Lsgg. derselben werden durch Ammoniak, Soda und Alkalien gefällt. Die Substanzen sollen als Arzneimittel Verwendung finden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Benzylidihydroberberin*, aus Berberinchlorhydrat oder aus Berberincyanid, rhombische Blättchen, F. 161—162°; das Chlorhydrat der Base schm. bei 165—166°. Ferner *Phenylidihydroberberin*, bräunlichgelbe, zugespitzte Täfelchen, F. 194—195°; das Bromhydrat ist wl. — *Methylidihydroberberin*, gelbe Krystalle, F. 134°; das Jodhydrat bildet hellgelbe Blättchen, F. 249°. — *Äthylidihydroberberin*, flache Blättchen, F. 164—165°; Jodhydrat, in W. wl., zersetzt sich gegen 223°. — *Propylidihydroberberin*, Blättchen (aus A.), F. 192°; Jodhydrat zersetzt sich gegen 207°.

Kl. 12 p. Nr. 179759 vom 14/6. 1903. [14/12. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166447 vom 25/2. 1903; vgl. O. 1906. I. 618.)

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen*. Bei dem Verfahren des Hauptpatents wird die Ausbeute an Indigo bei dem HEUMANNschen Verfahren (Schmelzen von *Phenylglycin* mit Ätzalkalien, eventuell unter Zusatz von Kalk) verbessert und durch Zusatz geeigneter Kondensationsmittel (z. B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Magnesium etc.) sogar bis zur annähernd theoretischen Ausbeute erhöht, wenn man über oder durch das zweckmäßig in Bewegung gehaltene Reaktionsgemisch Ammoniakgas leitet. Es wurde nun gefunden, daß sich das Ammoniakgas auch durch andere sauerstofffreie, eventuell reduzierend wirkende Gase (wie Wasserstoff, Stickstoff, Leuchtgas, Ligroindämpfe, Benzoldämpfe etc.) ersetzen läßt.

Kl. 12p. Nr. 179980 vom 2/2. 1900. [17/12. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Silberoxyd, bezw. Quecksilberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen*. Das Verf. zur Darst. von Silberoxyd, bezw. Quecksilberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen besteht darin, daß man die gemäß Pat. 129 031 und 133 587 (vgl. C. 1902. I. 687 und II. 491) darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodd. mit bestimmten Mengen l. Silber-, bezw. Quecksilbersalze und mit überschüssigen Mengen kohlen-saurem oder ätzendem Alkali versetzt u. die so gebildeten kolloidalen Lsgg. durch Diffusion gegen W. reinigt. Die Fähigkeit, gewisse Metalloxyde in kolloidale Form überszuführen, muß als eine besondere Eigenschaft der Alkalisalze der *Protalbumin-* u. *Lysalbuminsäure* u. der *Albumosen* angesehen werden. — Daß die Schwermetalle (Silber u. Quecksilber) wirklich in Gestalt ihrer kolloidalen Oxyde in den erwähnten Präparaten vorhanden sind, geht daraus hervor, daß diese keine konstante Zus. besitzen, vielmehr durch wiederholtes Füllen mit verd. S. und Wiederauflösen in Alkali eine stetige Anreicherung unter allmählichem Verlust der organischen Komponente erfahren, und ferner aus ihrem Verhalten bei der Dialyse. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. der Präparate, die bis zu 30% Silberoxyd oder bis zu 40% Quecksilberoxyd enthalten. Entsprechend dem kolloidalen Zustande des Silber-, bezw. Quecksilberoxyds werden diese Körper durch Schwefelwasserstoff u. Schwefelammonium auch in der Wärme nicht gefällt. Verd. SS. erzeugen Fällungen, die sich aber in Natronlauge oder Soda su. der ursprünglichen Substanz wieder lösen. Neutralsalze bewirken keine Veränderung. Nur in sehr konz. Lsg. tritt Aussalzung ein. Die ausgeschiedene Substanz löst sich aber wieder beim Verd. mit W. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die nach dem vorliegenden Verf. erhältlichen kolloidalen Lsgg. von Silberoxyd und Quecksilberoxyd von den auf anorganischem Wege erzeugten Schwermetallkolloiden, die sich wohl in W. lösen, durch Neutralsalze, SS. und Alkalien aber in die unl. Modifikationen übergeführt werden. Während die vorliegenden Präparate in festem Zustande recht beständig sind, werden sie in Lsg. durch Licht u. Wärme allmählich chemisch verändert; es tritt Reduktion ein, und das Silberoxydpräparat verwandelt sich langsam hierbei in kolloidales Silber, während die Quecksilberoxyds-substanz elementares Quecksilber abscheidet. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Präparate von den bekannten Silber-eiweißpräparaten, aus welchen beim Erwärmen kein Silber in l. Form abgeschieden wird. Der Übergang des kolloidalen Metalloxyds in Metallkolloide vollzieht sich auch, begünstigt durch die Säfte, sehr leicht im Organismus, und auf diesem Vorgang beruht die therapeutische Wirkung.

Kl. 12p. Nr. 180 031 vom 1/3. 1904. [29/12. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoaryl-derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthotriazin-7-sulfosäure*. Das Verf. zur Darst. von Aminoaryl-derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthotriazin-7-sulfosäure besteht darin, daß a) die in saurer Lsg. gebildeten Asoderivate der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure mit Aminobenzaldehyden kondensiert oder mit Nitrobenzaldehyden kondensiert und reduziert werden, b) die in saurer Lsg. gebildeten Derivate aus Nitro- oder Acetaminodiazokörpern, mit Ausnahme von p-Nitrodiazokörpern, und 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure mit aromatischen Aldehyden kondensiert und reduziert, bezw. verseift werden, c) die in saurer Lsg. gebildeten Derivate aus 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure und Nitrodiazoverbb., mit Ausnahme von p-Nitrodiazoverbb., mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und reduziert werden, oder die entsprechenden Asoderivate aus Acetaminodiazokörpern mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und (bei Verwendung von p-Acetaminodiazokörpern mit gelinde wirken-

den Reduktionsmitteln) reduziert und verseift, bezw. nur verseift werden. — Die Endprodd. von der Formel $(\text{SO}_3\text{H})(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{R} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ zeigen infolge der gleichzeitigen Ggw. der Hydroxylgruppe im Kern und von einer oder zwei Amino- gruppen in den mit dem Triazinring verbundenen Arylgruppen die wertvolle Eigen- schaft, sich in alkal. Lsg. mit Diazokörpern zu diazotierbaren *Asofarbstoffen* zu verbinden. Die Patentschrift enthält eine größere Zahl ausführlicher Beispiele.

Kl. 12 q. Nr. 178 621 vom 19/1. 1905. [15/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175 593 vom 18/10. 1904; vgl. C. 1906. II. 1699.)

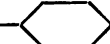
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazoxydnaphtalinsulfosäuren. Das Verf. des Hauptpatents läßt sich nun auch ausführen, wenn man das Zinknitrit durch *Nickelnitrit*, bezw. Natriumnitrit und äquivalente Mengen l. *Nickelsalze* ersetzt.

Kl. 12 q. Nr. 178 936 vom 7/7. 1905. [19/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175 593 vom 18/10. 1904; C. 1906. II. 1699.)

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazoxydnaphtalinsulfosäuren. Das Verf. des Hauptpatents läßt sich nun auch bei Verwendung von *Quecksilbernitrit*, bezw. Natriumnitrit u. äquivalenten Mengen l. *Quecksilbersalze* ausführen.

Kl. 12 q. Nr. 179 294 vom 6/6. 1905. [16/11. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Dar- stellung des Indophenols, NH_2 ——N=—O. Die Ausbeute bei Darst. der genannten Indophenols wird nun fast quantitativ, wenn man die Zusammenoxydation des *p*-Phenylendiamins mit dem *Phenol* in wss. Lsg. mittels *Bleisuperoxyd* oder *Mangansuperoxyd* unter Zusatz von *Dinatriumphosphat* zwecks Erregung der Oxydationswirkung, sowie unter Abstumpfung des bei der Rk. sich bildenden freien Ätzalkalis durch *Alkalibicarbonat* vornimmt.

Kl. 12 q. Nr. 179 295 vom 5/11. 1905. [16/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179 294 vom 6/6. 1905; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Dar- stellung des Indophenols, NH_2 ——N=—O. Es hat sich gezeigt, daß man das obengenannte Indophenol in sehr reinem Zustande mit Hilfe von Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd auch ohne den Zusatz des Dinatrium- phosphats darstellen kann; da in diesem Falle das Auftreten freien Ätzalkalis ausgeschlossen ist, so kann auch der Zusatz des das Entstehen ätzalkalischer Lsgg. verhindernden Salzes unterbleiben.

Kl. 16. Nr. 178 024 vom 1/3. 1904. [29/11. 1906].

Adolf Clemm, Mannheim, Herstellung von Chlor unter gleichzeitiger Gewinnung von citratlöslichem Phosphat. Es wurde gefunden, daß sich das *zweibasische citrat- lösliche Kalkphosphat* unter allen Umständen frei von Triphosphat gewinnen läßt, wenn man in *Salzsäure gelöstes Phosphat* (insbesondere *phosphorsaures Calcium*) oder eine im Effekt gleichwertige Mischung von gel. saurem phosphorsauren Salz mit Chlormetall, z. B. von *saurem phosphorsauren Calcium* mit *Chlorcalcium* oder *Chlor-*

magnesium, der elektrolytischen Zers. unterwirft. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung: $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 2\text{CaHPO}_4 + 2\text{Cl} + 2\text{H}$.

Kl. 55b. Nr. 176690 vom 31/10. 1905. [18/10. 1906].

Louis Levin, Berlin, *Verfahren, die bei der Zellstofffabrikation oder Verarbeitung auftretenden üblen Gerüche zu beseitigen*. Die genannten üblen Gerüche durch bloßes Skrubbern der sie tragenden Gase zu beseitigen, gelingt nicht; dagegen lassen sie sich nun zerstören, wenn man die betreffenden übelriechenden Prodd., etwa durch Einleiten, mit Legg. von Oxydationsmitteln, z. B. von Permanganaten, Manganaten, Chromaten, Dichromaten etc., in Berührung bringt. Dem betreffenden Legg. wird vorteilhaft eine saure Rk. gegeben; auch kann ihre Oxydationswrkg. durch *Kontaktsubstanzen* erhöht oder unterstützt werden.

Kl. 57a. Nr. 176693 vom 20/12. 1905. [29/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenphotographien*. Nach dem französ. Pat. werden farbige Lichtbilder in der Weise erhalten, daß man eine mit Dichromat lichtempfindlich gemachte Gelatineschicht unter einem Diapositiv belichtet und dadurch zum Teil härtet. Dann wird das überschüssige Dichromat durch Wässern entfernt und die Gelatineschicht durch Einlegen in Farbstofflagg. angefärbt, worauf der überschüssige Farbstoff abgespült wird. Wenn man nun ein feuchtes, gelatinisiertes Papier mit der gefärbten Schicht in innige Berührung bringt, so soll der Farbstoff nur von den unbelichteten Stellen in das Gelatinepapier übergehen; infolgedessen ein farbiges Bild entsteht. Die meisten der landläufigen künstlichen Farbstoffe eignen sich nun aber nicht für dieses Verf., indem sie entweder gar kein Bild geben oder dasselbe umkehren. Ein für dieses Verf. geeigneter Farbstoff darf nur die unbelichteten, nicht aber die belichteten Stellen der Gelatineschicht anfärben; ferner muß er daran so haften, daß er durch W. nicht entfernt wird, und auf die Gelatineschicht des Papiers übergehen, ohne sich von dem Berührungspunkt der beiden Gelatineschichten aus in die benachbarten Teile der Papiergelatineschicht zu ziehen, was unklare Bilder zur Folge hat. Es wurde nun gefunden, daß eine Reihe von sonst zum Teil wertlosen Farbstoffen diesen Anforderungen genügen, so daß es gelingt, auf diese Weise selbst *Dreifarbenphotographien* herzustellen, und zwar sind dies für Blau: die ll. *Sulfosäuren der blauen Induline* oder *Diaminreinblau*, für Rot: natürliches *Carmin* und für Gelb: die gelben *Mikado-* und *Primulinfarbstoffe*.

Kl. 57a. Nr. 177425 vom 27/1. 1905. [2/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161386 vom 8/5. 1903.)

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Druckformen und Bildern in durch versetztes Chromat härtbaren Schichten, durch Kontakt mit aus Metallen bestehenden, durch Belichtung entstandenen Bildern*. Das Verf. des Hauptpatentes wird wie folgt abgeändert: Ein aus Metall, insbesondere aus Silber bestehendes Bild wird nach irgend einem photographischen Verf. erzeugt. Ist die Unterlage des Bildes gegen h. W. und starke Bichromatlösung unempfindlich, so bedarf sie keiner weiteren Vorbereitung; andernfalls muß sie auf bekannte Weise gehärtet werden. Hierauf wird das Bild mit einem oder mehreren der im Pat. 161386 unter 1—4 angeführten Stoffe, welchem Bichromatlösung zugesetzt ist, getränkt. Hierbei findet aber rasche und kräftige Reduktion des Bichromats statt, u. seine wl. Reduktionsprodukte befinden sich an den ehemals dunklen Stellen des Bildes. Letzteres wird nun nach kurzem Waschen mit der Pigmentgelatineschicht in Kontakt gebracht, welches mit verd. S. allein oder in Verbindung mit irgend einem Reduktionsmittel getränkt ist. Hier-

durch wird an den Bildstellen eine Gerbung der Gelatine bewirkt, indem sich vermutlich die Reduktionsprodukte des Bichromats auflösen und in die *Pigmentgelatineschicht* hineindiffundieren. An Stelle der Pigmentgelatine kann auch eine gewöhnliche Gelatineschicht, die nach der Härtung ähnlich wie eine Lichtdruckform eingefärbt und abgedruckt werden kann, verwendet werden.

Kl. 75a. Nr. 177858 vom 8/11. 1905. [8/11. 1906].

Grünebaum & Scheuer, Berlin, *Platinbrenner*. Die üblichen *Platinbrenner für Holzbrand* zeigen den Übelstand, daß deren glühende Spitze bei stärkerem Arbeitsdruck abbricht; dies soll nun dadurch vermieden werden, daß auf den Platinbrenner eine vorteilhaft aus Nickel gefertigte Metallkappe derart aufgeschoben wird, daß die beim Brennen auf Druck beanspruchten Teile von der Kappe gestützt werden; dabei muß die Kappe natürlich so gestaltet sein, daß zwischen ihr und dem Brenner Wege für die entstehenden Gase gebildet werden.

Kl. 78e. Nr. 175751 vom 1/5. 1904. [9/10. 1906].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neu-Babelsberg, *Verfahren zur Gewinnung von Dinitroglycerin*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß das durch Behandeln von *Trinitroglycerin* mit *Schwefelsäure* von etwa 70% H_2SO_4 entstandene und in Lsg. befindliche *Dinitroglycerin* nach dem Verdünnen der Lsg. mit W. dieser durch *Ä.*, *Chlf.*, *Bsl.* etc. entzogen wird.

Kl. 78e. Nr. 177687 vom 12/4. 1905. [6/11. 1906].

Roburitfabrik Witten a. d. Ruhr, G. m. b. H., Witten a. d. Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen*. Um den *Perchloratsprengstoffen* eine leichtere u. sichere Zerlegbarkeit zu geben, so daß dieselben schon durch die einfache Flamme der *Zündschnur* zur Explosion gebracht werden u. hierzu nicht mehr der starken Sprengkapseln bedürfen, werden denselben, insbesondere denjenigen, welche Kaliumperchlorat enthalten, *ferro-* oder *ferricyanwasserstoffsaurer Salze*, bezw. Gemische dieser Salze zugesetzt. Als Beispiel diene: *Kaliumperchlorat* 70%, *Ferrocyankalium* 30%.

Kl. 78e. Nr. 176719 vom 25/11. 1904. [29/10. 1906].

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Knallquecksilberszündsätzen*. Um das *Rosten des Laufes* durch Zündsatzrückstände zu verhindern, wird nun in den gewöhnlichen, aus *Knallquecksilber* u. *Kaliumchlorat* bestehenden Zündsätzen letzteres ganz oder teilweise durch *Chromate*, besonders *Blei-* und *Quecksilberchromat* ersetzt. Auch können den neuen Zündsätzen noch geringe Mengen von *Oxyden der Erdalkali-, Erd- oder Schwermetalle* zugesetzt werden, wodurch die rostschützende Wirkung der Zündsätze, bezw. ihre Verbrennungswärme noch erhöht wird. Die erstere soll dadurch zustande kommen, daß die bei der Verbrennung aus den Chromsalzen in feinsten molekularer Verteilung entstandenen Oxyde der Metalle (oder bei Anwendung von Quecksilberchromat: Quecksilber) u. in gleicher Form gebildete Chromoxyd sich an der Wandung des Laufes ablagern und einen rostschützenden Übergang bilden.

Kl. 80a. Nr. 178013 vom 29/9. 1905. [8/11. 1906].

Willi Jeroch u. Deutsche Ferrit-Zementgesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von chlorfreiem Magnesiasement aus Magnesia und Magnesiumsulfat oder anderen Sulfaten*, deren Basen schwächer sind als *Magnesia*. Um die bekannten chlorfreien aus *Magnesia* und *Magnesiumsulfat* oder anderen Sulfaten, deren Basen

schwächer als Magnesia sind, bestehenden *Magnesiaseimente* härter und volumenbeständiger zu machen, sowie um Salzausblähungen auf den Oberflächen der daraus hergestellten Gebilde zu verhindern, wird der M. nunmehr eine gegenüber deren Sulfatgehalt kleine Menge eines l., chlorfreien *Bleisalzes*, insbesondere *Bleiacetat* zugesetzt. Das beim Anmachen eines solchen Zements gel. *Bleisulfat* verkittet die Magnesiaseimentmoleküle und sichert die Volumenbeständigkeit der M.

Kl. 81a. Nr. 175561 vom 17/10. 1905. [2/10. 1906].

Felix Claus u. **Leopold Lewissan**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung, die Entstehung explosionsfähiger Gasgemische beim Aufbewahren feuergefährlicher Flüssigkeiten zu verhüten*. Dieser Zweck wird nun dadurch erreicht, daß zur Aufnahme der fraglichen Fl. Behälter Verwendung finden, die sich beim Einfüllen der Fl. erweitern u. bei deren Entnahme derart zusammensziehen, daß das Aufbewahrungsgefäß jederzeit gefüllt ist u. daher keine Luft in dasselbe eindringen kann. Solche Gefäße bestehen vorteilhaft aus teleskopartig ineinandergreifenden Zylindern, welche von einem Behälter umgeben sind, wobei der Zwischenraum mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Auch können solche Gefäße verwendet werden, welche sich harmonikaartig zusammenschieben, oder solche von Halbkugelform, auf deren Rand eine Membrane befestigt ist, die sich bei Entleerung schließlich ganz auf den Boden des Gefäßes legt.

Kl. 85b. Nr. 177511 vom 23/1. 1904. [8/11. 1906].

August Deterling, Berlin, *Verfahren zur Verhinderung des Ansatzes von festem Kesselstein*. Das neue Antikesselsteinmittel besteht aus *Catechin* (*Tanningensäure*), einem Bestandteil des *Catechu*, und soll, da es keine Carboxylgruppe enthält, also des Säurecharakters ermangelt, die Kesselwände etc. nicht angreifen. Die *Tanningensäure* wird entweder dem *Kesselwasser* direkt zugesetzt oder es werden *Korkstücke* mit deren Lag. getränkt und in den Kessel getan.

Kl. 85b. Nr. 177605 vom 19/1. 1906. [8/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165 414 vom 9/8. 1904; vgl. C. 1906. I. 166.)

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, Wiesbaden, *Vorrichtung zur chemischen, mechanischen und biologischen Reinigung von Wasser*. Um mittels der Vorrichtung des Hauptpat. auch das *Chlor* aus dem W. ausscheiden, wird noch eine zweite Reihe durchbrochener Rohre in den Reinigungsapparat eingebaut, welche *Kupfer*- und erforderlichenfalls auch *Bleidrähte* sowie Kieselgur enthalten, so daß sich aus dem Rohwasser neben den unl. Silicaten das in W. fast unl. *Chlorür*, bzw. *Sulfat* der genannten Metalle (*Kupferchlorür* und *Bleisulfat*) bildet. Um auch die letzten Spuren derselben aus dem gereinigten W. zu entfernen, läßt man dieses noch durch Knochenkohlefilter gehen, deren *Phosphorsäure* *Blei* u. *Kupfer* als unl. *Phosphate* zurückhält.

Kl. 89b. Nr. 176173 vom 7/2. 1906. [10/10. 1906].

Th. Mauritz, Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern von Rübenschnittseln*. Um das Trocknen der entzuckerten Rübenschnittsel vorteilhafter zu gestalten, werden diese nun zunächst geschrotet und dann erst abgepreßt; das dabei mit dem Preßwasser abfließende *Mus* (*Pülpe*) wird in einer zweiten *Feinmuspresse* abgepreßt, worauf die Preßlinge beider Pressen vereinigt u. mittels Wärme getrocknet werden.



Preussischer Beamten-Verein in Hannover.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.)

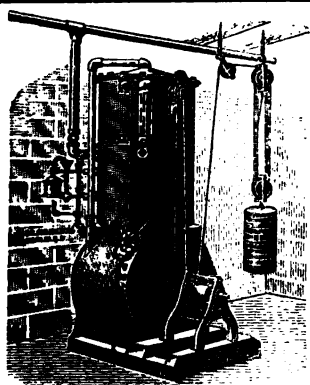
Billigste Lebensversicherungs-Gesellschaft für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunalbeamte, Geistliche, Lehrer, Lehrerinnen, Rechtsanwälte, Ärzte, Zahnärzte, Tierärzte, Chemiker, Ingenieure, Architekten, kaufmännische und sonstige Privat-Beamte.

Versicherungsbestand 288 294 968 Mk. Vermögensbestand 98 000 000 Mk.

Überschuss im Geschäftsjahre 1905: 3 063 767 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre. Betrieb ohne bezahlte Agenten und deshalb die niedrigsten Verwaltungskosten aller deutschen Gesellschaften. Wer rechnen kann, wird sich davon überzeugen, dass der Verein unter allen Gesellschaften die günstigsten Bedingungen bietet. [118]

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch
Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.
Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [139]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Knet- & Misch- Maschinen



für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie

Draiswerke

G. m. b. H.

Mannheim-Waldhof.

[127]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Braunstein bis 95 %, Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,**

Arnstadt i. Th. [134]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11

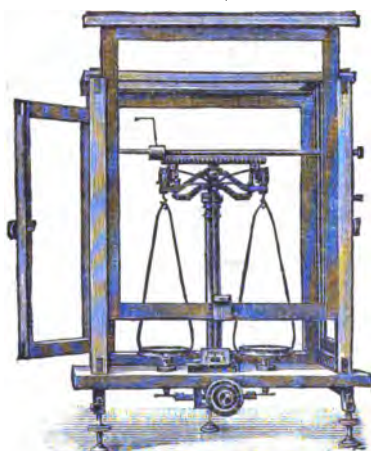
In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1899. 88 Seiten. 8. Preis M. 0.80

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man
verlange ausdrücklich Original - Sartorius -
Wagen, da Nachahmungen in den Handel
gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien,
Österreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen
prämiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel.
Diplome d'honneur und Preis 500 Frs.
für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen
gratis und franko. [155]

— Vertreter in allen Ländern. —

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmaschinen
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
süßigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Vorwärmer
Wasserrolanganen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

Liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie
durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]

Berliner Porzellan-Manufaktur, Teltow.

Conrad, Schomburg & Co. G. m. b. H.

Neu!

Feuerfest!



Säurefest!

Neu!

Berliner technisches Hartporzellan

für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.

Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Messuren, Mörser, Röhren, Salbenkrücken, Reagenz-
tiegel, Spatel, Standgefäße, Trichter, Pyrometerporzellan Dr. Conrad, Pyrometerrohre, etc.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEÜSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. Th. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Herz (W.), Entwicklung des Valenzproblems 441.
Freundlich (H.), Adsorption in Legg. 441.
Durrant (R. G.), Ionenwanderung bei Diffusion von Säuren und Salzen 442.
Van Laar (J. J.), Endotherme und exotherme Dissoziationsprozesse 442.
Raschig (F.), Katalyse 443.
Bredig (G.), Katalyse 444.
Luther (R.), Katalyse 444.
Raschig (F.), Katalyse 444.

Anorganische Chemie.

- Fischer (F.), Brähler (F.) u. Marx (H.), Reaktionen bei hoher Temperatur 445.
Norris (J. F.), Elementare Natur und Atomgewicht des Tellurs 445.
Hüfner (G.), Absorption von N u. H durch wss. Legg. 446.
Abegg (R.) und Mueller (P.), Borsäure, Amylalkohol u. W. Theorie der Legg. 447.
Verschaffelt (J. E.), Zusammendrückbarkeit und Kondensation v. CO₂-H-Gemischen 447.

- Demolis (L.), Elektrolyse der Alkalichloride. Leitfähigkeiten, Dichten und spezifische Wärmen der Legg. von NaCl u. NaOH 447.
Briner (E.), Brechungsexponenten, Viskosität und Überführungszahlen der Legg. v. NaCl 448.
Tutton (A. E. H.), Ammoniumselenat; Isodimorphie in der Alkalisalzreihe 448.
de Forcrand, Gips 448.
Haber (F.), Einw. von O auf MgCl₂ 449.
Olie jr. (J.), Die durch Silbersalze aus Legg. des grünen Chromchloridhydrats fällbaren Chlormengen 449. — Entwässerung der isomeren Chromchloridhydrate 450.
Schreinemakers (F. A. H.), Alkalichromate 450.
Hébert (A.), Giftigkeit seltener Erden, ihre Wirkung auf Gärungen 450.
Patterson (A. M.), Löslichkeit der Alkalipermanganate 450.
Rutherford (E.), Geschwindigkeit u. Energie der α -Teilchen von radioaktiven Stoffen 451.
Rudge (W. A. D.), Wirkung von Ra etc. auf Gelatine 451.

Hahn (O.), Radioaktinium 451.
 Gutbier (A.) u. Büns (R.), Oxydation von Bi-Verbb. bei Ggw. von NaOH; Natrium-metawismutat 452.
 Sand (J.) u. Eisenlohr (F.), Polymolybdate. Stufenweise Neutralisation des Ammonium-molybdate 452. — Einw. des Jodid-Jodat-gemenges auf Ammoniummolybdat 453.
 Sand (J.) u. Kaestle (K.), Dichromat und Chromat 453.
 Jänecke (E.), Verbindungen dreier Metalle unter sich (NaKHg₂ und NaCdHg) 455.

Organische Chemie.

Plotnikow (W.), Elektr. Leitfähigkeit der Gemische von Brom und Äther 454.
 Bertrand (G.) u. Lansenberg (A.), l-Idit 454.
 Reyhler (A.), Reaktionen, welche zur B. der Organomagnesiumverbb. führen 455.
 Pastureau, Tetrabromderivat des Methyl-äthylketons 455.
 Delacoe (M.), Reaktionscyclen zur Best. der Isomerisationen 455. — Acetat des Pinakollin-alkohols 456.
 Kohn (M.) und Wenzel (F.), Nitroverbb. der cyclischen Acetonbasen 456.
 Jowitschitsch (M. Z.), Knallsäure 457.
 Scholl (R.) u. Steinkopf (W.), Anlagerungs-verbb. organischer Halogenide an Silber-nitrat 457.
 Dutoit (P.) u. Demierre (H.), Ionenrk. in Aceton 458.
 Guareschi (I.), Mono- und Dialkylcyan-vinylsulfonsäuren 458.
 Baxter (G. P.) u. Griffin (R. C.), Mit-reissen von Ammoniumoxalat durch Oxalate der seltenen Erden 459.
 Wallerant (F.), Schraubenförmige Einwick-lung krystallisierter Körper 460.
 Großmann (Hermann), Drehungsteigerung und -umkehrung. Salze vom Typus des Brechweinsteins 460.
 Schmitt (Ch.), Kondens. des Oxaleessigesters mit Cyanessigester in Ggw. von Piperidin 461.
 Schulze (E.), Glutamin 462.
 Kraemer (A.), Oxaminessigsäure als Oxy-dationsprod. des Glycylcins 462.
 Urano (F.), Einw. von Säureanhydriden auf Kreatin und Kreatinin 462.
 Trillat (A.), Formaldehyd und seine Poly-merisationsprodd. in den Verbrennungs-prodd. des Zuckers 463.
 Gleditsch (E.), Derivate des tertiären Amyl-benzols 463.
 Blankma (J. J.), Einführung von Halo-genatomen in den Benzolkern während der Reduktion von nitrirten arom. Körpern 463. — Sym. Hexanitrodixylamin 464.
 Bamberger (E.) u. Rudolf (L.), Einfluß von Substituenten auf die Oxydation ter-tiärer Arylamine zu Aminoxyden 464.
 Bamberger (E.) u. Kraus (E.), Einw. von Alkalien auf Tribromdiazobenzol 465.

Brand (K.) u. Stohr (E.), elektrochem.-Redukt. des o-Nitroacetanilids 466.
 Hinsberg (O.), Umsetzungen des Dinitro-phenylrhodanids 468.
 Pierron (P.), Aromatische Azocyanamine 468.
 Rotinians (L.) u. Rotarski (T.), Thermische Untere. einer anisotropen Fl. 468.
 Parrain, Propylguajakol 469.
 Freundler (P.), o-Substituierte Azocuren und ihre Umwandlung in C-Oxyindazyl-derivate 469.
 Gaubert (P.), Ätafiguren 470.
 Lublin (J.), Dinitrile und Amylnitrit 470.
 von Meyer (E.), Dinitrile und Amylnitrit 472.
 Gelmo (P.), Halogenderivate des p-Amino-diphenyls und der p'-Amino-p-diphenyl-oxaminsäure 473.
 Guyot (A.) u. Catel (J.), o-Dibenzoylbenzol 474.
 Montagne (P. J.), Beckmannsche Umlagerung bei den aromatischen Oximen 474. — Um-wandlung des 4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzo-pinakollins in symm. 4,4',4'',4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthan 475. — Umwandlung von α -4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin in β -4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin 477.
 Fosse (R.), Ersatz der OH-Gruppe von Car-binolen durch CH₂-COOH 478.
 Küster (W.), Blut- und Gallenfarbstoff 478.
 Guyot (A.) u. Catel (J.), α,α' -Arylderivate des Benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furfurans 478.
 Bamberger (E.) u. Wildt (S.), Oxydation von Aminoindazolen; Bildung des Dichlor-indazols 479.
 Busch (M.), Brandt (H.) u. Blume (G.), Synthesen in der Triazolreihe 480.
 Zublena (S.), Chininsalze des Isobutyldicyan-glutaconimids 482.
 Léger (E.), Hordenin 483.
 Raper (H. S.), Durch Jodquecksilberkalium-fällbare Peptone des Blutalbumins 483.

Physiologische Chemie.

Pauli (W.), Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie 484.
 Pellet (H. u. L.), Plusucker in der Rübe, berechnet als wasserfreie Raffinose 484.
 Osborne (Th. B.) u. Harris (I. F.), Protein-stoffe des Weizenkorns. Ausgangsmaterial für die Hydrolyse 484.
 Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.), Hydro-lyse der Weizenproteine 485.
 Schroeder (H.), Nachweis von Enzymen in dem Fruchtkörper der Lohblüte 486.
 Howell (W. H.), Aminosäuren in Blut und Lymphe, ihre Best. mit β -Naphthalinsulfo-chlorid 486. — Eiweißstoffe des Blutes; nicht koagulierbarer Eiweißkörper 486.
 Denis (W.), Diffusion der Salze des Blutes in Legg. von Nichteletkrolyten; unmittelbare Erregung des Herzrhythmus 486.
 Vanderkleed (Ch. E.), Darst. des aktiven Prinzips der Drüsen über den Nieren 487.
 Urano (F.), Bindung des Kreatins im Muskel 487.

McCrudden (F. H.), Zus. des Knochens bei Osteomalacie 487.
 Bergell (P.), Hexamethylentetramin 487.
 Loose (O. E.), Klinischer Wert des Cystopurins 488.
 Schulze (Fr.), Analyse einer Steinhauerlunge 488.
 Savarè (M.), Fermente der Placenta 488.
 Krogh (A.), Ausatmung von freiem N durch den Organismus 488.
 Backman (E. L.), Wirkung des Alkohols auf das isolierte Säugetierherz 489.
 Patten (J. B.) u. Stiles (P. G.), Einfluß der Neutralsalze auf die Speichelverdauung 489.
 Goodman (E. H.), Einfluß der Nahrung auf die Ausscheidung von Gallensäuren und Cholesterin durch die Galle 489.
 Auer (J.), Wirkung von Injektionen von Salzabfuhrmitteln auf intestinale Peristaltik und Abfuhrung 490.
 Underhill (F. P.) u. Closson (O. E.), Adrenalin-Glucosurie; Einfluß von Adrenalin auf den Stickstoff-Stoffwechsel 490.
 Lillie (B. S.), Beziehung der Ionen zu kontraktiven Prozessen. Wrkg. von Salzlagg. auf das Cilienepithel von *Mytilus edulis* 490.
 Mendel (L. B.) u. Underhill (F. P.), Physiologische Wrkg. und Metabolismus der Anhydrooxymethylen-diphosphorsäure 490.
 Meyer (K.), Verh. des Acetylglucosamins im Tierkörper 491.
 Carlson (A. J.), Einw. v. Stoffen auf das Herz, bes. das von *Limulus* 491. — Wrkg. von Chloralhydrat auf das Herz 491.
 Borchardt (L.) u. Lange (F.), Einfluß der Aminosäuren auf die Acetonkörperausscheidung 491.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Grassberger (R.) u. Schattenfroh (A.), Buttersäuregärung 492.
 Thiele (H.) u. Wolf (K.), Abtötung von Bakterien durch Licht 492.
 Doeberst (A.), Wachstum von Typhus- und Colireinkulturen auf Malachitgrünährböden 493.
 Neumann (G.), Unters. von Typhusstäbchen mittels Malachitgrünährböden 493.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Louze (W.), Milchhygiene 493.
 Slowzow (B.), Lagererinnung der Milch 494.
 Sherman (H. C.), Jahreszeitliche Verschiedenheiten in der Zus. der Kuhmilch 494.
 Behre (A.), Kokosmilch 495.
 Fribourg (Ch.), Golden Syrup 495.
 Hueppe u. Krizsan (R.), Talkumieren und Schwefeln von Rollgerste 495.

Agrikulturchemie.

Ampola (G.) u. Sante de Grazia, Einw. von CaF₂ auf vesuvianische Böden 496.
 Andrlík (K.), Nährstoffverbrauch der Rübe

und seine Beziehung zum Zucker in der Wurzel 496.

Bartoš (W.), Zuckerrübe in dem trockenen Jahre 1904 497.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wulff (G.), Optische Eigenschaften isomorpher Krystalle 497.
 Hlawatsch (C.), Krystallmessungen 497.
 Büchner (E. H.), Thorianit; relative Radioaktivität seiner Bestandteile 498.
 Kaiser (E.), Bauxit und lateritartige Zersetzungsp. 498.
 Glasser (E.), Nepouit, ein wasserhaltiges Magnesiumnickelsilicat 499.
 Kalkowsky (E.), Markasit-Patina der Pfahlbau nephrite 499.
 Mann (O.), Erzgebirgische Zinnerzlagstätten 499.
 Düll (E.), Eruptivgesteine und kontaktmetamorphe Sedimente zwischen Glan und Lauter 499.
 Moureu (Ch.) u. Biquard (R.), Fraktionierung der seltenen Gase der Mineralwässer. Heliumgehalt 500.
 Henrich (F.) u. Bugge (G.), Die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen 500.

Analytische Chemie.

Gülich (C. J.), App. zur Unters. armer Gase durch Absorption 500.
 Argyriades (E.), App. zur SO₂-Best. 500.
 Godfrin (M.), Extraktionsapp. zur Best. des Wasserlöslichen in Leder 501.
 Salm (E.), Indikatoren 502.
 Schoorl (N.), Farbindikatoren 502.
 Riegler (E.), Urmaß für die Jodometrie und Alkalimetrie 503.
 Friedheim (C.) u. Nydegger (O.), Best. der H₂SO₄ durch Benzidin 504.
 Graf zu Leiningen-Westerburg (W.), Best. des Fl in Boden, Gesteinen, Pflanzaschen, bes. bei Rauchschäden 505.
 Pellet (H.), Best. der H₃PO₄ als Ammoniumphosphormolybdat 505.
 Low (A. H.), Best. von Sb u. As in Erzen etc. 505.
 Rebenstorff (H.), Best. von CO₂ 507.
 Caron u. Raquet, Dichotomischer Gang zur Trennung von Ba, Sr und Ca 507.
 Cantoni (H.) u. Rosenstein (M.), Volumetr. Best. des Cu. Jodkaliummethode 508.
 Wogrinz (A.) u. Kittel (J.), Best. des CuSO₄- und H₂SO₄-Gehalts in galvanoplastischen Bädern 508.
 Morton (D. A.), Best. von Benzol im Leuchtgas 509.
 Chavassieu u. Morel, Farbenrk. der reduzierenden Zucker durch m-Dinitrobenzol in alkal. Lsg. 509.
 Pellet (H.), Errechnung verschiedener Reinheiten aus dem gleichen Prod. Änderung des Verhältnisses von organ. Substanz zu Asche und des Salzquotienten nach der

- Analysenmethode 509. — Einfluß der Alkalität der Melassen auf das Verhältnis organischer Substanzen zu Asche. Best. der organ. Substanzen in Säften und Sirupen 510. — Best. der Asche in Melassen. Salzquotient und Reinheit 510.
- Pellet (H. u. L.), Analysen der Zuckerrohrzucker. Einfl. des Bleind. Inversion nach Clerget bei der Best. des Zuckers, Ägypt. Rohrucker aus Zuckerrohr 510.
- Pellet (L.), Berechnung der wirklichen Analysen aus den scheinbaren 510.
- Pellet (L. u. M.), Zuckerfabrikstrockenpülpe 511.
- Pellet (H. u. L.), Best. des Zuckers in der Trockenpülpe 511.
- Leroy (L.), Berechnung der relativen Mittel bei der Kontrolle in der Zuckerfabrik 511.
- Fribourg (Ch.), Einfluß des Invertzuckers auf das Saccharometer 512.
- Bonnema (A. A.), Fettbest. in Rahm und Milch 512.
- Kundrát (F.) und Rosam (A.), Best. des Fettes in Milch 512.
- Hesse (A.), Fettbest. in ausgebuttertem Rahm 513.
- Malvezin (Ph.), Prüfung der Weine in Bezug auf ihr Altern 513.
- Bottler (M.), Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen 513.
- Gill (A. H.), Best. von Kolophonium in Lacken 513.
- Kissling (R.), Konstanten in der Mineral-schmierölanalyse 514.
- Hilgermann (R.), Nachweis der Typhusbacillen im W. mittels der Eisenfällungsmethoden 514.
- Halla (E.), Beurteilung von Leim u. Gelatine 514.

Technische Chemie.

- Lenze (W. J.), Essigbildner 515.
- Jurisch (K. W.), Ammoniak sodaindustrie 515.
- Honda (K.) u. Terada (T.), Änderung der elastischen Konstanten ferromagnetischer Stoffe bei der Magnetisierung 515.
- Fribourg (Ch.), Analysen von Dextrosen und Lävulosen 516.
- Dutilloy (E.), Redos 516.
- Garbarini (G.), Vorbereitung der Melassen zur Vergärung 516.
- Herbig (W.), Unters. des Wollfettes 517.
- Vignon (L.), Funktionen der Gewebe 517.
- Coffignier (Ch.), Kopale 517.
- Langbein (H.), Heizwert von Petroleumkoks 517.

Patente.

- Merek (E.), Darst. v. Pyrimidinderivaten 518*.
- Nardelli (G.) u. Paolini (V.), Darst. eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon 518*.
- Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Darst. v. Indoxylderivaten aus aromat. Glycinen etc. 519*.

Bibliographie 519.

Namenregister.

- | | | | |
|----------------------|---|----------------------|---------------------------------------|
| Abegg, R. 447. | Carlson, A. J. 491. | Gaubert, P. 470. | Jänecke, E. 454. |
| Ampola, G. 496. | Caron 507. | Gelmo, P. 473. | Jowitschitch, M. Z. 457. |
| Andrlík, K. 496. | Catel, J. 474. 478. | Gill, A. H. 513. | Jurisch, K. W. 515. |
| Argyriades, E. 500. | Chavaasieu 509. | Glasser, E. 499. | Kaestle, K. 453. |
| Auer, J. 490. | Clapp, S. H. 485. | Gleditsch, E. 463. | Kaiser, E. 498. |
| Backmann, E. L. 489. | Closson, O. E. 490. | Godfrin, M. 501. | Kalkowsky, E. 499. |
| Bamberger, E. 464. | Coffignier, Ch. 517. | Goodman, E. H. 489. | Kissling, R. 514. |
| 465. 479. | Delacre, M. 455. 456. | Grassberger, R. 492. | Kittel, J. 508. |
| Bartoš, W. 497. | Demierre, H. 458. | Griffin, R. C. 459. | Kohn, M. 456. |
| Baxter, G. P. 459. | Demolis, L. 447. | Großmann, H. 460. | Kraemer, A. 462. |
| Behre, A. 495. | Denis, W. 486. | Guareschi, I. 458. | Kraus, E. 465. |
| Bergell, P. 487. | Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler 519. | Güllich, C. J. 500. | Krogh, A. 488. |
| Bertrand, G. 454. | Doebert, A. 493. | Guthier, A. 452. | Krzizan, R. 495. |
| Biquard, R. 500. | Düll, E. 499. | Guyot, A. 474. 478. | Küster, W. 478. |
| Blankama, J. J. 463. | Durrant, R. G. 442. | Haber, F. 449. | Kundrát, F. 512. |
| 464. | Dutilloy, R. 516. | Hahn, O. 451. | Langbein, H. 517. |
| Blume, G. 482. | Dutoit, P. 458. | Halla, E. 514. | Lange, F. 491. |
| Bonnema, A. A. 512. | Eisenlohr, F. 452. 453. | Harris, I. F. 484. | Lanzenberg, A. 454. |
| Borchardt, L. 491. | de Forcrand 448. | Hébert, A. 450. | Léger, E. 483. |
| Bottler, M. 513. | Fosse, R. 478. | Herbig, W. 517. | Graf zu Leiningen-Westerburg, W. 505. |
| Brähmer, F. 445. | Freundler, P. 469. | Herz, W. 441. | Lenze, W. J. 515. |
| Brand, K. 466. | Freundlich, H. 441. | Hesse, A. 513. | Leroy, L. 511. |
| Brandt, H. 481. | Fribourg, Ch. 495. 512. | Hilgermann, R. 514. | Leuze, W. 493. |
| Bredig, G. 444. | 516. | Hinsberg, O. 468. | Lillie, R. S. 490. |
| Briner, E. 448. | Friedheim, C. 504. | Hlawatsch, C. 497. | Loose, O. E. 488. |
| Büchner, E. H. 498. | Garbarini, G. 516. | Honda, K. 515. | Low, A. H. 505. |
| Bünz, R. 452. | | Howell, W. H. 486. | Lublin, J. 470. |
| Bugge, G. 500. | | Hüfner, G. 446. | Luther, R. 444. |
| Busch, M. 480. | | Hueppe 495. | |
| Cantoni, H. 508. | | | |

McCradden, F. H. 487.
 Malvesin, Ph. 513.
 Mann, O. 499.
 Marx, H. 445.
 Mendel, L. P. 490.
 Merck, E. 518.
 von Meyer, E. 472.
 Meyer, K. 481.
 Montagne, P. J. 474.
 475. 477.
 Morel 509.
 Morton, D. A. 509.
 Mouren, Ch. 500.
 Mueller, P. 447.
 Nardelli, G. 518.
 Neumann, G. 493.
 Norris, J. F. 445.
 Nydegger, O. 504.
 Olie jr., J. 449. 450.
 Osborne, Th. B. 484.
 485.
 Paolini, V. 518.
 Parrain 469.
 Pastureau 455.
 Patten, J. B. 489.
 Patterson, A. M. 450.
 Pauli, W. 484.
 Pellet, H. 484. 505.
 509. 510. 511.
 Pellet, L. 484. 510.
 511.
 Pellet, M. 511.
 Pierron, P. 468.
 Plotnikow, W. 454.
 Raper, H. S. 483.
 Raschig, F. 443. 444.
 Raquet 507.
 Rebenstorff, H. 507.
 Beychler, A. 455.
 Biegler, E. 503.
 Rosam, A. 512.
 Rosenstein, M. 508.

Rotarski, T. 468.
 Rotinians, L. 468.
 Rudge, W. A. D. 451.
 Rudolf, L. 464.
 Rutherford, E. 451.
 Salm, E. 502.
 Sand, J. 452. 453.
 Sante de Grazia 496.
 Savard, M. 488.
 Schattenfroh, A. 492.
 Schmitt, Ch. 461.
 Scholl, R. 457.
 Schoorl, N. 502.
 Schreinemakers, F. A.
 H. 450.
 Schroeder, H. 486.
 Schulze, E. 462.
 Schulze, F. 488.
 Sherman, H. C. 494.
 Slowzow, B. 494.
 Steinkopf, W. 457.

Stiles, P. G. 489.
 Stohr, E. 466.
 Terada, T. 515.
 Thiele, H. 492.
 Trillat, A. 463.
 Tutton, A. E. H. 448.
 Underhill, F. P. 490.
 Urano, F. 462. 487.
 Vanderkleed, Ch. E.
 487.
 Van Laar, J. J. 442.
 Verschaftel, J. E. 447.
 Vignon, L. 517.
 Wallerant, F. 460.
 Wenzel, F. 456.
 Wildi, S. 479.
 Wogrins, A. 508.
 Wolf, K. 492.
 Wulff, G. 497.
 Zublena, S. 482.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

31. Januar 1907.

121. B. 48322. Wasserstoffsuperoxydösungen, Verfahren zur Überführung von — in eine haltbare feste Form. Dr. C. Richard Böhm, Berlin, und Dr. Hans Leyden, Wilmersdorf. 7/6. 1906.
 121 f. F. 20114. Ozonisator. Henri Jacques Weisse Graf de Frise, Paris. 26/4. 1906.
 122 o. F. 20887. Monojodfettsäuren, Verfahren zur Darstellung von — aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31/10. 1905.
 122 o. F. 20915. Benzoylaminocetobrenzocatechinäther, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/11. 1906.
 18 a. W. 24040. Erze und Hüttenzeugnisse, Verfahren zur Überführung von erdigen, pulverigen und feinkörnigen — in eine zur Verhüttung brauchbare Form durch Verkothen eines Gemisches von verkohbaren Stoffen, Feinzeru. dgl. und Kalk, Kalkstein o. dgl. Dr. Jean Wief, Rotterdam. 22 6. 1906.
 22 b. A. 18065. Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe, Verfahren zur Darstellung von grünen —. A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 11/4. 1906.
 22 b. F. 21590. Alkylierte p-Diaminoanthranthine, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/8. 1906.
 22 b. F. 21921. Anthracenderivate, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 25/6. 1906.
 22 f. F. 21069. Farbblacke, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Ann. F. 20797. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20/12. 1906.
 23 a. H. 82580. Seifen, Verfahren zur Herstellung neutraler —. Fa. Paul Horn, Hamburg. 9/8. 1904.
 421. Sch. 29034. Gasuntersuchungsapparat. Kurt Steinbock „Monopol“ Betriebskontrollapparate, Frankfurt a. M. 7/12. 1904.
 421. Sch. 24092. Gasanalytischer Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Gasen durch Verbrennung mit Luft und Messung des entstandenen Wassers. Emil Schatz, Frankfurt a. M. 14/7. 1905.
 78 o. K. 28174. Sicherheitssprengstoff, Verfahren zur Herstellung eines —; Zus. z. Ann. P. 14090. Sprengstoffwerke Glückauf, Akt.-Ges., Hamburg. 11/10. 1906.
 78 c. W. 21904. Sprengstoffe, Verfahren zur Herstellung von Chlorat oder Perchlorat enthaltenden —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. 12/12. 1905.

Klasse:

- 78 c. W. 26628. Trinitrokörper, Verfahren zur Herstellung von Füllmassen für Geschosse aus —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. 8/11. 1906.
 80 b. St. 9725. Kunststeine, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 162858. Isolatorfabrik Pulvoldt, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheilm. 18/8. 1906.
 4. Februar 1907.
 12 p. H. 35365. Quecksilberoxydul, Verfahren zur Darstellung von — in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen. Dr. M. K. Hoffmann, Leipzig. 19/5. 1906.
 12 p. H. 35952. Quecksilber, Verfahren zur Darstellung von — in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. Dr. M. K. Hoffmann, Leipzig. 19/5. 1906.
 12 p. K. 81960. Sulfosäuren acetylierter Morphine, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 175068. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 2/5. 1906.
 12 q. F. 21531. Methylencitrylsalicylsäure, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 22/3. 1906.
 12 q. G. 22928. p-Nitrodiphenylamin, Verfahren zur Darstellung des — und seiner Derivate. Fri. Dr. Irma Goldberg, Genf, Schweiz. 21/4. 1906.
 21 f. J. 8936. Wolfram oder Molybdän, Verfahren zur Herstellung von mit metallischem — oder Legierungen dieser Metalle überzogenen Kohle- oder Metallfäden. Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg. 12/2. 1906.
 31 h. H. 83762. Heizwiderstand, Elektrischer. Fa. W. C. Heraeus, Hanau. 15/9. 1906.
 22 f. B. 43355. Farbblacke, Verfahren zur Herstellung Leuchtechter —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/8. 1906.
 221. S. 21962. Gelatine, Verfahren zur Reinigung von —. Dr. Max Siegfried, Leipzig. 1/12. 1905.
 23 a. B. 40492. Harz und blige Substanzen, Verfahren zur Verseifung von — mittels Alkalicarbonat. Alfred Bigland, Liverpool. 15/7. 1905.
 39 b. K. 80448. Kautschukabfälle, Verfahren zum Regenerieren von —. Dr. Moritz Körner, Grünau, Mark u. Fa. Otto Wilhelm, Stralsund. 4/10. 1906.
 53 h. H. 87356. Kunstbutter, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von — u. dgl. Homogenisiermaschinen Schröder, Berberich & Co., G. m. b. H., Lüneburg. 20/10. 06.
 50 h. B. 37568. Kalklöschen, Verfahren zum — mittels abgekühlten Wasserdampfes. Rud. Heydemann, Berlin. 5/4. 1906.
 53 b. D. 15707. Wasser, Verfahren zur Reinigung von — durch gelöste Fällungsmittel. E. Declercq, Lille, Frankr. 16/8. 1906.



Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

[126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen besuchten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplôme d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. Weltausstellung Paris 1900

Grand Prix. Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Prix.

— Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. —

R. Friedländer & Sohn. Berlin NW. 6.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental - Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

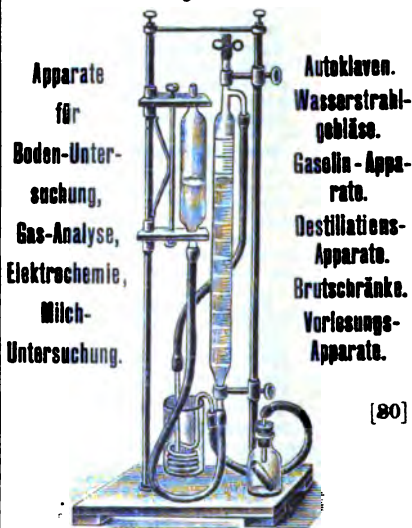
Preis 2 Mark.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vom J. F. Lohme & Co., Export!

BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

[80]

Großh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abt. f. Chemie, einschl. Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn d. Vorles. d. Sommersem. am 23. April 1907. Aufnahmen v. 16. April an. Progr. geg. Einsend. v. 50 Pfg. in Briefmarken. Das Rektorat. [160]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Felle. Preis 2 Mark.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 7.

13. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Die Entwicklung des Valenzproblems*. Historisch-kritischer Überblick über die verschiedenen Anschauungen über die Valenz der Elemente von den Zeiten DUMAS' bis zur Gegenwart. (Chem.-Ztg. 30. 1273—75. 22/12. 1284—86. 26/12. [26/10.*] 1906. Breslau. Vortrag vor der Chem. Ges.) HAHN.

Herbert Freundlich, *Über die Adsorption in Lösungen*. Gemessene Mengen verschiedener Lsgg. bekannter Konzentration werden bei 25° mit reiner Blutkohle geschüttelt, wobei sich sehr rasch ein Adsorptionsgleichgewicht herstellt, das durch Analyse der Lsgg. bestimmt wird. Die Resultate lassen sich für die verschiedensten verd. Lsgg. durch die empirische Gleichung: $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{\frac{1}{n}}$ wiedergeben, worin v das Flüssigkeitsvolumen, m die Kohlenmenge, a die Gesamtmenge des gel. Stoffes, x die adsorbierte Menge bedeuten, α u. n Konstanten sind, die von Temperatur u. dem gel. Stoff abhängen, während λ die für die Größe der Adsorption charakteristische Konstante ist, die nur von a/v abhängt. Der Exponent $1/n$ ändert sich bei gegebener Temperatur für die verschiedensten Lösungsmittel, gelösten Stoffe und adsorbierenden Stoffe nur wenig (von 0,5—0,8). Sehr stark adsorbiert werden: *Benzoesäure*, *o-Chlorbenzoesäure*, *o-Nitrobenzoesäure*, *m-Nitrobenzoesäure*, *Salicylsäure*, *Mellithsäure*, *Mandelsäure*, *Pikrinsäure*, ferner *Phenylthioharnstoff*, *Chlor* und *Brom*. Viel weniger stark adsorbiert werden: *Benzolnulfosäure*, *Sulfanilsäure*, *Citronensäure*, *Bernsteinsäure*, die *Chloressigsäuren*, *Buttersäure*, *Propionsäure*, *Essigsäure* u. *Ameisensäure*. Gut adsorbierbare Stoffe werden nur, wenn sie in W., H_2SO_4 oder Glaubersalz gelöst sind, stark adsorbiert, während sie in organischen Lösungsmitteln gelöst, von der Kohle nur sehr wenig adsorbiert werden. Der Temperatureinfluß auf die Adsorption ist nur gering. Aus der Analogie der Erscheinungen und der Reihenfolge der Adsorption an verschiedenen Kohlenarten, an Seide, Baumwolle u. Wolle wird geschlossen, daß die Adsorption von der Natur des festen adsorbierenden Stoffes im allgemeinen unabhängig ist. Negative Adsorption konnte nicht beobachtet werden.

Die experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit der Auffassung, daß die Adsorptionsercheinungen sich auf die Änderung der Oberflächenspannung „fest-flüssig“ zurückführen lassen und mit dem GIBBS'schen Satz, daß Stoffe, die die Oberflächenspannung erniedrigen, adsorbiert werden müssen und umgekehrt. Das starke Ansteigen der Oberflächenkonzentration bei kleinen Konzentrationen in der Lsg. erklärt sich danach dadurch, daß kleine Mengen eines gelösten Stoffes die Oberflächenspannung viel stärker vermindern als größere. Faßt man die Oberflächenspannung fest-flüssig als eindeutige Funktion der Konzentration a/v auf u. nimmt an, daß für die Verteilung das HENRY'sche Gesetz gilt, so gelangt man zu der gleichen Formel für die Adsorption, wie Vf. sie empirisch aus den Vers. ab-

leitete. Umgekehrt läßt sich aus dem geringen Temperaturkoeffizienten der Adsorption schließen, daß die Oberflächenspannung fest-flüssig mit der Temperatur geradlinig sinken dürfte.

Bei den Verss. wurden in einigen Fällen Störungen durch Auftreten von Rkk. bei Ggw. von Kohle beobachtet. So werden durch die Kohlenoberflächen beschleunigt: die *Oxydation von Citronensäure, Mandelsäure und Ameisensäure*, ferner von *Glycerin*, die *Hydrolyse von Cl und Br u. die Esterbildung einiger Säuren in alkoh. Legg.* In diesen Fällen und wahrscheinlich auch bei der *Katalyse der Zers. des H_2O_2 durch Platin* u. analogen Erscheinungen dürfte die Reaktionsbeschleunigung durch Adsorption bedingt sein. Auch die Zers. von *Phenolthiocarbamid* und die Einw. von *Natronlauge auf Benzoylchlorid* wird durch kleine Kohlenmengen beschleunigt.

Bei den Verss. konnte auch die Erscheinung beobachtet werden, daß kleine OH'-Konzentrationen suspendierend auf die Kohle wirken. Dieser Einfluß des OH'Ions zeigt ein Maximum. Die gleiche Einw. zeigt *Pikrinsäure*; das Maximum der Beständigkeit der Suspensionen liegt hier bei einer ca. 0,008 mol. Leg. Die Ursache dürfte eine Änderung der Oberflächenelektrizität sein, die vielleicht durch langsam verlaufende Rkk. hervorgerufen wird.

Für den Färbvorgang beweist die Analogie der Resultate des Vfs. mit denen von GEORGIEVICS (Monatshefte f. Chemie 15. 705), daß die Adsorption ein Grundvorgang des Färbens ist, doch können beim Färben auch noch chemische Vorgänge eine Rolle spielen. — Auch bei vielen physiologischen Erscheinungen dürfte es sich um Adsorptionen handeln. (Z. f. physik. Ch. 57. 385—470. 21/12. [Juni] 1906. Leipzig. Phys.-chem. Inst. der Univ.)
BRILL.

Reginald Graham Durrant, *Experimenteller Beweis der Ionenwanderung bei der natürlichen Diffusion von Säuren und Salzen. — Erscheinungen bei der Diffusion von Elektrolyten.* Läßt man Säuren in eine durch Lackmus gefärbte Gelatine diffundieren, so sieht man unter Umständen 3 Zonen: die erste ist purpurn, die zweite orangerot, die dritte farblos. Die erste erscheint bei der Diffusion aller Säuren, die zweite nur bei den starken Mineralsäuren HCl, HBr, H_2SO_4 u. HNO_3 , nicht bei den organischen Säuren. Vf. glaubt daher, daß diese zweite Zone durch die Einw. der Anionen, die hinter den H'-Ionen herwandern, entsteht, da nur die Anionen der starken Säuren bleichend wirken. Läßt man Säuren in Leg. von Ferri-chlorid oder Ferrialaun diffundieren, so tritt Reduktion zu Ferrosals ein (nachweisbar durch Ferrieyankalium); dies beweist, daß die H'-Ionen den Anionen voraus-eilen. Weitere zahlreiche u. interessante Diffusionsverss. wurden mit konz. Legg. von NaCl, CaCl₂ und besonders AgNO₃ ausgeführt. Sie zeigen übereinstimmend, daß der Diffusion jedes Ions eine eigene sich nach dem STEFANSchen Gesetz fortbewegende Grenzschicht zukommt. Die relativen Geschwindigkeiten dieser Grenzen geben genau dieselben Verhältnisswerte wie die Ionenbeweglichkeiten nach KOHL-BAUSCH. Dies gilt allerdings nur, wenn ein Elektrolyt in der Leg. eines anderen diffundiert, da bei der Diffusion in reines W. nach der NERNSTschen Theorie wegen der notwendigen Bedingung der Elektroneutralität der Leg. beide Ionen gleich schnell diffundieren müssen. Im allgemeinen sind die Verss., deren Einzelheiten im Referat nicht wiedergegeben sind, als schlagender Beweis für die NERNSTsche Theorie der Ionendiffusion aufzufassen. Ein Anhang gibt eine große Zahl von quantitativen Messungen über die Geschwindigkeit der Diffusion von Säuren in Gelatine. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 342—79. 20/12. [21/6.*] 1906.)

SACKUR.

J. J. Van Laar, *Über endotherme und exotherme Dissoziationsprozesse.* Wenn, wie es oft geschieht, behauptet wird, daß bei niedrigen Temperaturen die

exothermen, bei höheren Temperaturen die endothermen Rkk. überwiegen, so ist das schon deshalb nicht richtig, weil, wenn eine beliebige Rk. exothermisch ist, die entgegengesetzte, die auch zum Gleichgewicht führt und daher bei derselben Temperatur vor sich gehen kann, endothermisch ist. Vf. definiert nun als „wirkliche Dissoziationsprozesse“ solche, wo aus zusammengesetzteren Molekülen einfachere entstehen, ferner als exotherme Dissoziationen solche, wie die absorbierte Wärmemenge Q negativ ist, als endotherme Dissoziationen diejenigen, wo Q positiv ist, u. kann dann aussagen, daß die meisten Dissoziationsprozesse endotherme Prozesse sind; nur relativ wenige sind exotherm. Diese wenigen werden bei sehr hohen Temperaturen gleichfalls alle schließlich endotherm werden müssen, da Q (Wärmeabsorption), selbst wo es bei gewöhnlicher Temperatur negativ ist, bei genügend hohen Temperaturen immer positiv werden muß. Dies läßt sich auf Grund der GIBBSschen und der analogen Gleichungen des Vfs. beweisen. Bei sehr hohen Temperaturen muß danach jedes Gas schließlich in seine einfachsten Bestandteile dissoziiert sein. (Z. f. physik. Ch. 57. 633—39. 8/1. 1907. [2/11. 1906.]) BRILL.

F. Raschig, *Gedanken über Katalyse*. Das Schwefelsäure-Kontaktverf. hat das Interesse an der Katalyse wieder aufleben lassen. Nach BERZELIUS' Beschreibung der katalytischen Vorgänge kam OSTWALDS Definition zur Herrschaft, die den Begriff festlegt, ohne die Erscheinungen selbst zu erklären. — Die katalytische Zers. des Schießpulvers erklärt sich durch eine lokale Veränderung des Aggregatzustandes, es kommt nicht auf die Natur, sondern den Zustand des Katalysators an. Bei der Nitrocellulose, die sich bei 120° zersetzt, bei 20° nicht, muß durch die Erwärmung eine Formänderung des Moleküls eingetreten sein. Dieselbe Formänderung, die die Rk. erst ermöglicht, kann auch rein mechanisch, durch einen Schlag verursacht werden. Vf. definiert also: Katalyse ist durch äußere Einflüsse bewirkte Änderung der Molekularstruktur, welche Änderung der chemischen Eigenschaften zur Folge hat. Diese Definition begreift z. B. auch die Platinkatalyse des Knallgases in sich, die durch B. von Platinoxydul nicht zu erklären ist; die Formänderung wird hier durch die Absorption am Platinschwarz bewirkt. Allen Rkk., die durch Wärme, Licht und Schall eingeleitet werden, wird die Definition gerecht. Daß die Moleküle Formänderungen unterworfen sind, zeigt die Veränderlichkeit des optischen Drehungsvermögens, das von VAN'T HOFF auf die Form des Moleküls zurückgeführt ist, sowie die Änderung des Krystallsystems durch kleine Zusätze, ferner die Erscheinung der Magnetorotation. Daß Kräfte die Reaktionsgeschwindigkeit ändern können, zeigen LIEBREICHS und LANDOLTS Vers. mit Chloralhydrat und Soda, bzw. mit Jodsäure und schwefliger S. in engen Röhren. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, daß die Struktur der Moleküle verändert ist. Sulfitlg. oxydiert sich rascher als Disulfitlg., Disulfitlg. während des Neutralisationsprozesses aber noch rascher als reine Sulfitlg., obwohl keine besonders oxydable Zwischenverbindung besteht. Der Neutralisation geht nach der Meinung des Vfs. eine Form- oder Strukturänderung des Disulfitmoleküls vorher. Auch beim Kontaktverfahren reicht die Komprimierung des Sauerstoffs durch das Platin nicht zur Erklärung aus, sondern man muß eine Form- und Eigenschaftsänderung des SO_2 annehmen. Daß die Form der Moleküle für Rkk. wichtiger ist als die Zus., zeigen VICTOR MEYERS Vers. über die sterische Behinderung bei der Esterbildung. Die Formänderung bedingt eine Änderung des chemischen Charakters und somit der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Katalysen, bei denen Zwischenrkk. angenommen oder nachgewiesen sind, sind durch die Anschauungen des Vfs. zunächst anscheinend nicht zu erklären. Doch ist selbst mit dem Nachweis der Zwischenrkk. das Problem der Katalyse noch nicht erklärt; denn es bleibt unerfindlich, warum die Zwischenrkk. nicht nur einzeln,

sondern sogar in ihrer Summe schneller verlaufen als die Hauptrk. Die Überlegung, daß durch die B. der Zwischenkörper die Form der reagierenden Moleküle geändert wird, bringt auch diese katalytischen Prozesse unter die Definition des Verfassers.

Im Fall der negativen Katalyse erschwert die Annahme von Zwischenrkk. die Erklärung im OSTWALDSchen Sinne. Es gibt negative Katalyse, die man durch Vergiftung des Katalysators nicht erklären kann. In allen Fällen aber kommt man mit der Erklärung des Vfs., mit der Annahme einer Formänderung des Moleküls zum Ziel. Daß man Katalyse in der Regel nur bei gasförmigen und fl. Körpern findet, selten bei festen, stimmt ebenfalls mit der Anschauung des Vfs.; denn feste Körper widersetzen sich einer Formänderung des Moleküls am stärksten. Relativ leicht zu verändern ist das Eisenmolekül (Elektromagnetismus, Passivität.)

Die Anregung von übersättigten Lsgg. zum Krystallisieren ist ein typischer katalytischer Vorgang, der sich durch die Annahme des Vfs. leicht erklären läßt. Nicht die Substanz des Anregers ist das wesentliche, sondern seine Form.

Zum Schluß überlegt der Vf., ob die Änderung der Form einen Energieaufwand bedingt. (Z. f. angew. Ch. 19. 1748—63. 19/10. [7/6.*] 1906. Ludwigshafen a. R. — Nürnberg.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bredig, *Bemerkungen zu Raschigs „Gedanken über Katalyse“*. (Siehe vorst. Ref.) Der Gedanke, daß die Katalyse durch eine Formänderung der Moleküle bewirkt wird, ist eine unfruchtbare, blendende Spekulation ohne eindeutigen, experimentellen Inhalt. Die Einleitung der Explosion des Schießpulvers gehört nicht in das Gebiet der Katalyse. Die katalytische Wirksamkeit eines an sich unwirksamen Materials hängt nicht allein von seiner Form ab. Nicht jeder Explosion muß eine Verflüssigung vorhergehen. Bei der Oxydation des Disulfits ist eine minimale Spur von Cu der positive Katalysator, der durch die negativen Katalysatoren wie Mannit oder Glycerin vergiftet wird. Ähnliches gilt wahrscheinlich für die konservierende Wrkg. des Phenacetins auf das Wasserstoffsuperoxyd. OSTWALDS Äußerungen über die Zwischenverbb. hat RASCHIG mißverstanden. Die Energie eines Vorgangs sagt nichts Eindeutiges über seine Geschwindigkeit aus. Die molekulartheoretischen Betrachtungen RASCHIGS sind nicht neu; sie bedeuten einen Rückschritt. Interessanten finden in der Arbeit des Vfs. eine Fülle von Literaturhinweisen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1985—87. 30/11. [3/11.] 1906. Heidelberg.)

W. A. ROTH-Greifswald.

B. Luther, *Über Katalyse und Verwandtes*. (Siehe vorst. Ref.) Vf. betrachtet die negative Katalyse der Oxydation im Natriumsulfit und verweist auf die Arbeit von TIROFF. (Z. f. physik. Ch. 45. 641; C. 1904. I. 142.) Der Fall scheidet aus der Klasse der unerklärbaren Fälle aus. Den Mechanismus der negativen Katalysen der organischen Hydroxylverbb. und der Zinnsalze, sowie den der positiven Katalysen des Kupfers kennt man recht gut. (Cf. LUTHER u. SCHILOW Z. f. physik. Ch. 46. 807; C. 1904. I. 852.) Durch Aufsuchen von Analogien zwischen verschiedenen Rkk., durch vergleichendes Studium der Kinetik solcher Rkk., durch Auffinden von Koppelungserscheinungen kann man für manche Rkk. das Schema, den „Mechanismus“ des Reaktionsverlaufes aufstellen und kommt so experimentell sicher weiter als durch Hypothesen. Zur Zeit können wir die Ursache der großen Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeiten noch nicht angeben oder wissenschaftlich diskutieren. Auf photochemischem Gebiet wird man das beste Material für einen Ausbau der Atomhypothese finden. (Z. f. angew. Ch. 19. 2049—51. 14/12. [8/11.] 1906. Leipzig. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Raschig, *Über Katalyse. Entgegnung an die Herren Bredig und Luther.*

(Vgl. die vorst. Ref.) OSTWALD selbst hat die Ingangsetzung der Explosion des Schießpulvers durch einen hineinfliegenden Funken als Schulbeispiel der Katalyse erklärt. Vf. verteidigt seine Annahme der Formänderung der Moleküle als wissenschaftlich. Es gibt negative Katalysen, bei denen man keine Vergiftung konstruieren kann. Vf. weist BREDIG Mißverständnisse nach. Daß ähnliche, für uns in der Formulierung unannehmbare Anschauungen schon vor sehr langer Zeit geäußert sind, macht eine moderne Theorie nicht schlechter. — Sieht LUTHER in den Atomen, Molekülen etc. Realitäten mit bestimmten Formen, so ist die Annahme einer möglichen Formänderung nicht absurd. Der Begriff der Veränderlichkeit oder Fließbarkeit der Molekülform schwebt den Chemikern längst vor. Daß der veränderten Molekülform veränderte chemische Eigenschaften entsprechen, ist keine allzu kühne Annahme, sondern ein logischer Schluß. Das chemische Gefühl hat sehr wohl seine Berechtigung neben der strengen Rechnung. (Z. f. angew. Ch. 19. 2083—87. 21/12. [3/12.] 1906. Ludwigshafen a. Rh.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer, *Einiges über den Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur*. Der Vf. berichtet kurz über seine mit F. Brähler und H. Marx (S. 85; sowie 1906. I. 1217; II. 846) ausgeführten Unterss., die sich mit den *thermischen Bildungsweisen von Ozon, Stickstoffoxyd und Wasserstoffsuperoxyd* befassen (Chem.-Ztg. 30. 1291—95. 29/12. 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

James F. Norris, *Über die elementare Natur und das Atomgewicht des Tellurs*. NORRIS, FAY und EDGERLY (Amer. Chem. J. 23. 105; C. 1900. I. 711) haben vergeblich versucht, Tellur durch fraktionierte Krystallisation von Kaliumtellurbromid in das wahre Tellur und das von MENDELEJEFF Dvitellur genannte hypothetische Element von höherem Atomgewicht zu zerlegen. Andere Autoren haben den gleichen Zweck durch Dest. von Tellurverbh. zu erreichen versucht. BRAUNER hat sublimiertes Tellurtetrabromid für seine Atomgewichtsbestat. verwendet, und KÖTNER (LIEBIG'S ANN. 319. 1; C. 1901. II. 1329) hat das Atomgewicht von dest. Tellur bestimmt. Da die Kpp. von Selen und Tellur bzw. die Kpp. der Bromide nicht sehr weit auseinanderliegen, ist anzunehmen, daß ein anderes Element derselben Familie mit höherem Atomgewichte einen Kp. haben wird, der gleichfalls nicht sehr stark von dem des Tellurs abweicht. Dagegen weisen die Oxyde von Schwefel, Selen u. Tellur sehr große Unterschiede in ihren Kpp. auf. Schwefeldioxyd siedet bei -8° , Selendioxyd bei $200-250^{\circ}$ und Tellurdioxyd geht bei heller Rotglut langsam in Dampfform über. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das Oxyd eines anderen Elementes derselben Familie mit höherem Atomgewicht noch weit schwerer flüchtig sein würde, als Tellurdioxyd. Vf. hat deshalb versucht, die Frage nach der elementaren Natur des Tellurs durch Unters. von sublimiertem Tellurdioxyd zu lösen. Nach der von NORRIS, FAY und EDGERLY (l. c.) angegebenen Methode dargestelltes und gereinigtes Oxyd wurde sublimiert, bis sich ungefähr $\frac{1}{4}$ der angewandten Menge verflüchtigt hatten und die fraktionierte Sublimation mit dem übergegangenen Anteil fünfmal wiederholt. Das Oxyd wurde in einem Platingefäß auf die höchste mit dem Bunsenbrenner erreichbare Temperatur erhitzt. Unter diesen Bedingungen gehen in der Stunde ca. 0,15 g über. Es wurde dann das Atomgewicht des Tellurs im ersten Rückstande, der das am schwersten flüchtige Oxyd enthalten mußte, bestimmt und ebenso in dem fünfmal sublimierten Anteile des Oxyds. Zum Vergleich wurde auch das Atomgewicht des Tellurs in dem nicht sublimierten Oxyd bestimmt. Die Bestat. wurden nach der zuerst von NORRIS, FAY

und EDGERLY beschriebenen und später auch von KÖTHNER mit gutem Erfolge angewandten Methode der Umwandlung des basischen Nitrats in das Oxyd ausgeführt. Als mittleres Atomgewicht wurde bei dem nicht sublimierten Oxyd 127,50 gefunden, das Mittel dreier Bestst. bei dem fünfmal sublimierten Oxyd war gleichfalls 127,50, während der Rückst. von der ersten Sublimation den Wert 127,46 ergab. Aus diesen Resultaten geht zweifellos hervor, daß bei der Sublimation des Tellurdioxyds keine Zerlegung eintritt.

Um zu ermitteln, ob Tellur ein anderes, nicht zur Schwefelgruppe gehöriges, unbekanntes Element enthält, wurde noch eine andere Reinigungsmethode angewendet. NORRIS und FAY (Amer. Chem. J. 23. 119; C. 1900. I. 710) haben gezeigt, daß Selendioxyd, Natriumthiosulfat u. HCl in wss. Lsg. nach der Gleichung: $\text{SeO}_2 + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{SeO}_6 + 4\text{NaCl}$ aufeinander einwirken. Die den Pentathionaten analoge Selenverb. wird, wie Natriumpentathionat in Tetrathionat und Schwefel, durch Alkali in Natriumtetrathionat und Selen zerlegt. Ebenso verhält sich Tellurdioxyd. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auf diese Weise das gefällte Tellur frei von jedem Elemente erhalten werden kann, das nicht imstande ist, Schwefel in einem Pentathionate zu ersetzen. Nach dieser Methode dargestelltes und durch Behandlung mit HCl von mitgerissenen Hydroxyden befreites Tellur wurde in basisches Tellurnitrat übergeführt, und für drei Atomgewichtsbestst. benutzt. Als deren Mittel wurde der Wert 127,46 gefunden. Drei Atomgewichtsbestst., die mit einer Probe des Nitrats ausgeführt worden waren, das nur durch Krystallisation gereinigt worden war, ergaben den Mittelwert 127,46. Dadurch wird die Angabe von NORRIS, FAY u. EDGERLY (l. c.) bestätigt, daß Tellur nur durch Krystallisation des basischen Nitrats von allen anderen Metallen befreit werden kann. Als Mittel aller (12) Bestst. ergibt sich als Atomgewicht des Tellurs der Wert 127,48 (Maximum 127,54, Minimum 127,44). Bei der Berechnung der Werte wurde als Vakuumkorrektur jedem Gramm Nitrat 0,150 mg, und jedem Gramm Oxyd 0,066 mg zugefügt. TeO_2 hat D. 5,76, für das basische Tellurnitrat wurde als D^{25}_4 4,26 ermittelt. Die der Berechnung zugrunde gelegten Atomgewichte sind $\text{H} = 1,0076$, $\text{N} = 14,01$, $\text{O} = 16$. Werden die Resultate in der von KÖTHNER angewendeten Art berechnet ($\text{H} = 1,01$, $\text{N} = 14,04$, $\text{O} = 16$), und keine Vakuumkorrekturen angewendet, so ist der Durchschnittswert 127,64. Der Durchschnitt der KÖTHNERschen Bestst. war 127,63.

Die Resultate der vorliegenden Unterss. sind ein weiterer Beweis für die elementare Natur des Tellurs. Das gefundene Atomgewicht stimmt mit den zuverlässigsten Bestst. anderer Autoren gut überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1675—84. Dez. 1906. Boston. Mass. Simmons Coll.) ALEXANDER.

G. Hüfner, Untersuchungen über die Absorption von Stickgas und Wasserstoff durch wässrige Lösungen. Um die Beziehung zwischen der Löslichkeit von Gasen in reinem W. und in wss. Lsgg. fester Stoffe festzustellen, bestimmt Vf. zunächst den *Absorptionskoeffizienten von reinem Stickstoff* in reinem W. bei 20,18° zu 0,01565, und hierauf die Löslichkeit desselben Gases in wss. Lsgg. von *Traubensucker, Alanin, Glykokoll, Arabinose, Erythrit* und *Acetamid* und *Harnstoff*. Die Vermutung, daß äquimolekulare Lsgg. den Absorptionskoeffizienten in gleichem Grade herabsetzen, erwies sich als unrichtig, dagegen sprechen die Resultate in einigen Lsgg. dafür, daß nicht die Zahl der gelösten Moleküle, sondern die gesamte Gewichtsmenge des gelösten Stoffes die Größe der Absorption bestimmt und sonach die Abnahme des Absorptionskoeffizienten proportional dem Gehalt der Lsg. an fester Substanz erfolgt. — Analoge Resultate werden mit *Wasserstoff* erhalten, dessen Absorptionskoeffizient bei 20,11° zu 0,01810 bestimmt wird. Die Frage, ob eine allgemeine Beziehung besteht, bleibt unentschieden. Da sich Aminosäuren

anders zu verhalten scheinen als Traubenzucker oder als Amide, so könnte vielleicht die Konstitution des gel. Stoffes mit von Einfluß sein. (Z. f. physik. Ch. 57. 611—25. 8/1.)
BRILL.

R. Abegg und Paul Mueller, Borsäure, Amylalkohol und Wasser. Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Lösungen. I. Polyborate in Lsg. Das System Borsäure + NaOH wird untersucht, der Gehalt an Na wird alkalimetrisch bestimmt, die gesamte über die Äquivalenz mit Na überschüssige Borsäure nach Zusatz von Mannit titriert, die freie Borsäure durch Verteilung in W. gegen Amylalkohol bestimmt, in welchem die Borate nicht l. sind. Zur Titration der Borsäure wird carbonatfreie Natronlauge dargestellt, indem gesättigte Lsgg. von NaOH von dem darin wenig löslichen Carbonat durch Filtration (unter Luftabschluß) durch einen Neubauertiegel befreit werden. Daß Polyborate in konz. Lsgg. von Borsäure + NaOH bestehen, wird bestätigt gefunden, doch scheinen die Verhältnisse sehr kompliziert zu sein. Der Gang der Massenwirkungsgesetzkonstanten deutet auf ein Vorwiegen von Tetraborat, doch dürften daneben auch noch andere Komplexe im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Mit steigender Temperatur wächst der Zerfall der Komplexe.

II. Amylalkohol, Wasser, Borsäure. Zunächst werden die spezifischen Gewichte einer Reihe von *Amylalkohol-Wassergemischen* bestimmt, um den Zusammenhang zwischen D. und Wassergehalt festzustellen. Dann wird *Amylalkohol* mit NaCl-Lsgg. steigender Konzentration geschüttelt, aus der D. der Amylalkoholschicht die Konzentration des W. und aus Gefrierpunktmessungen der wss. Schicht die aktive M. des W. bestimmt. Nach bekannten Formeln wird daraus die Konstante des Gleichgewichts der Hydratisierung des Amylalkohols berechnet und unter der Annahme eines *Amylalkoholtrihydrats* genügend konstant gefunden. Vorausgesetzt wird bei dieser Berechnung, daß die aktive M. der freien Komponenten klein ist gegenüber der der Verb. — Für eine wss. Lsg. von Amylalkohol, die mit Borsäure gesättigt ist, wird durch gleiche Verss. die Existenz einer Verb. 2 *Amylalkohol* + 1 *Borsäure* wahrscheinlich gemacht.

III. Die Löslichkeit der Borsäure in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, (in wss. Lsgg. von Stoffen, die alkoh. OH-Gruppen enthalten), sowie die zugehörigen DD. werden bestimmt. Die einwertigen homologen *Alkohole* zeigen alle (mit Ausnahme von Methylalkohol) ein Minimum der Löslichkeit von Borsäure, das beim Fortschreiten in der homologen Reihe nach den höheren Alkoholkonzentrationen zu rückt. Das deutet auf die chemische Natur dieser Löslichkeitsbeeinflussung (B. von Borsäurealkoholaten und verschiedenen Alkoholhydraten). (Z. f. physik. Ch. 57. 513—32. 8/1. Breslau.)
BRILL.

J. E. Verschaffelt, Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit und Kondensation von Kohlensäure-Wasserstoffgemischen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 403—44. — C. 1900. I. 273.)
W. A. ROTH-Greifswald.

L. Demolis, Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride. Leitfähigkeiten, Dichten und spezifische Wärmen der einfachen und gemischten Lösungen von Natriumchlorid und Natriumhydroxyd. Zur näheren Unters. der Alkalielektrolyse ist die Kenntnis einer Reihe von Konstanten der betreffenden Lsgg. erforderlich (cf. GUYE, Journal de Chimie Physique 1. 121. 212; C. 1903. II. 861. 1047; TARDY u. GUYE, Journal de Chimie Physique 2. 79; C. 1904. II. 292). Es wurden daher die Leitfähigkeiten konz. Lsgg. von NaCl u. NaOH und deren Mischungen zwischen 15 und 80° nach der KOHLRAUSCHschen Methode bestimmt, desgleichen die Dichten derselben Lsgg. mittels eines Dilatometers. Die erhaltenen

Zahlen müssen im Original eingesehen werden. Für die DD. der gemischten Legg. wurde folgende Interpolationsformel bestätigt:

$$D_i = \frac{0,999871 + 0,0007298 N - 0,000002455 N^2 + 0,00103 E - 0,000000688 E^2}{1 + 0,00039 t}$$

($N = g \text{ NaCl}$, $E = g \text{ NaOH}$ in l.)

Die spezifischen Wärmen wurden nach der üblichen calorimetrischen Methode gemessen. Für die beiden Einzellagg. genügt die Formel von MATHIAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 524. 1888): $C_a = \frac{a + n}{b + n} \cdot c$, wenn c die spez. Wärme des Lösungsmittels, n die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels für 1 g des gelösten Stoffes und a u. b Konstanten sind. a u. b erhalten nach den Messungen des Vfs. die Werte 11,45 u. 20. Für die gemischten Legg. läßt sich die Formel von MATHIAS dagegen nicht anwenden. (Journal de Chimie Physique 4. 528—48. 31/12. 1906. Lab. de Chim. Phys. de l'Université.) SACKUR.

E. Briner, *Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride. Brechungsexponenten, Viscosität und Überführungszahlen der einfachen und gemischten Lösungen von Natriumchlorid* (cf. vorst. Ref.). Die Brechungsexponenten wurden mittels des PULFRICH'schen Instrumentes bei 18° bestimmt, ihre Kenntnis ermöglicht eine rasche Analyse der Legg. Für die Legg. des NaCl gilt die Gleichung:

$$n = 1,3334 + 0,0001683 c - 0,00000069 c^2,$$

für NaOH entsprechend: $n = 1,3334 + 0,0002694 c - 0,000000289 c^2$, für ihre Mischungen gilt die Mischungsregel nicht. Für Lösungen von *Kaliumhydroxyd* wurde gefunden: $n = 1,3342 + 0,0001866 c - 0,000000112 c^2$. Vergleicht man die Brechungsexponenten für KOH u. NaOH, so gilt das VALSON'sche Gesetz mit einer Genauigkeit von 1 Einheit in der 4. Dezimale.

Für die innere Reibung der NaCl-Legg. gilt bei 20° die Gleichung:

$$\eta = 0,010015 + 0,00001004 c + 0,000000064 c^2;$$

0,010015 ist der Viscositätskoeffizient des W. bei 20°. Zeichnet man für gemischte Legg. (mit NaOH) die Kurven so, daß für gleichen NaCl-Gehalt die innere Reibung Ordinate, der NaOH-Gehalt Abszisse wird, so haben die Kurven mit steigendem NaCl-Gehalt eine wachsende Krümmung zur η -Achse. Für NaOH u. KOH-Legg. gelten bezüglich die Gleichungen: $\eta = 0,010015 + 0,0000457 c + 0,000000321 c^2$ und $\eta = 0,010015 + 0,000018 c + 0,00000004 c^2$. Es ist auffällig, daß die innere Reibung der konz. KOH-Leg. um so viel geringer ist als die der NaOH-Leg.; dies entspricht jedoch der ARRHENIUS'schen Theorie, da die Leitfähigkeiten der KOH-Legg. viel größer sind als die der NaOH-Legg.

Die Überführungszahl des NaOH wurde nach der HITTORF'schen Methode zu 0,85, die des KOH zu 0,75 gefunden. (Journal de Chimie Physique 4. 547—64. 31/12. 1906. Genf. Lab. de Chim. Phys. de l'Université.) SACKUR.

A. E. H. Tutton, *Ammoniumselenat und die Frage der Isodimorphie in der Alkalisalzeihe*. (Z. f. Krystall. 42. 529—53. — C. 1906. II. 851.) EITZOLD.

de Forcrand, *Untersuchungen über den Gips. Berichtigung*. Vf. ergänzt seine Unters. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 781; C. 1906. II. 1712) in folgender Weise. Lösungswärme des kondensierten, in der Kälte dargestellten Hemihydrats (Form A) + 3,11 Cal., des weniger kondensierten, bei 45—85° dargestellten Hemihydrats

(Form B) + 3,335 Cal., des nicht kondensierten, oberhalb 85° dargestellten Hemihydrats (Form C) + 3,56 Cal. Hieraus folgt:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4$ (Anhydrit) + $2\text{H}_2\text{O}$ fl.	-3,61 Cal.
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4$ (nicht kondensiert) + $2\text{H}_2\text{O}$. . .	-6,345 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Form A) + $1,5\text{H}_2\text{O}$ fl. . .	-3,80 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Form B) + $1,5\text{H}_2\text{O}$ fl. . .	-4,025 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Form C) + $1,5\text{H}_2\text{O}$ fl. . .	-4,25 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (A) = CaSO_4 (Anhydrit) + $0,5\text{H}_2\text{O}$ fl. . .	+0,19 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (B) = CaSO_4 (Anhydrit) + $0,5\text{H}_2\text{O}$ fl. . .	+0,415 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (C) = CaSO_4 (Anhydrit) + $0,5\text{H}_2\text{O}$ fl. . .	+0,64 „

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1150. 20/11. 1906.)

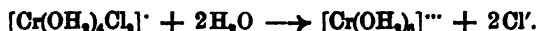
DÜSTERBEHN.

F. Haber, *Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium*. Berichtigung zu der Abhandlung von HABER u. F. FLEISCHMANN. (Vergl. S. 214.) Vf. nimmt Bezug auf die den gleichen Gegenstand betreffende Abhandlung MOLDENHAUERS (vgl. S. 215), verweist darauf, daß dieser Autor nicht, wie er versehentlich angibt, die Konzentrationen, sondern die Volumenprocente benutzt hat, daß die erhaltenen Werte für die Wärmetönung direkt vergleichbar sind und vortrefflich übereinstimmen.

Hieraus folgt, daß die Gleichgewichtskonstanten denselben Gang haben, sich aber um den konstanten Faktor von 100 unterscheiden. Eine Aufklärung dieser Abweichung, die sich bei Berücksichtigung der Verschiedenheit der Druckeinheit auf 10 reduziert, kann zunächst nicht gegeben werden. (Z. f. anorg. Chem. 52. 127 bis 128. 3/1. 1907. [17/12. 1906.] Karlsruhe. Inst. f. Phys. Chem. u. Elektrochem.)

MEUSSER.

J. Olie jr., *Zur Frage nach den durch Silbersalze aus Lösungen des grünen Chromchloridhydrats fällbaren Chlormengen* (cf. Z. f. anorg. Ch. 51. 29; C. 1906. II. 1755). Zur momentanen Überführung des grünen Chromchlorids in einer Leg. in violettes ist es nicht nötig, alles Cr mit NaOH zu fällen. Es genügt, so viel irgend eines basisch reagierenden Alkalisalzes zuzufügen, als ohne B. eines Nd. möglich. Nach dem Ansäuern ist dann fast sämtliches Cl sofort mit AgNO_3 fällbar. Ebenso führt Fällung mit Erdalkalicarbonaten Umwandlung in die violette Form herbei. Umgekehrt wirkt Zusatz von HCl, während geringe Mengen Alkalichlorid ohne Einfluß sind. Da die Menge der infolge der Hydrolyse entstandenen HCl gering ist, könnte der Einfluß der HCl nur auf einer katalytischen Wirkung der H-Ionen beruhen. Doch kann man die Umwandlung ebensogut auf eine Abhängigkeit von dem Grade der Hydrolyse zurückführen. Bei letzterer Anschauung müßte das durch Hydrolyse entstehende grüne Hydroxyd besondere Fähigkeit zur Aufnahme von W. im komplexen Radikal besitzen:



Die erstere Auffassung würde eine plausible Erklärung der Vers. von WEINLAND u. KOCH (Z. f. anorg. Ch. 39. 296; C. 1904. II. 85) gestatten.

Ergänzende Vers. des Vfs. zeigten, daß auch bei weniger als 3 Mol. (aber mehr als 1 Mol.) AgNO_3 ohne Zusatz von S. stets mehr als die theoretisch nach WERNER geforderte Menge Cl gefällt wird. Vf. hat seine und die Vers. von WEINLAND u. KOCH graphisch zusammengestellt. Bei einem Zusatz von ca. 2 Mol. AgNO_3 zeigt die Kurve einen Wendepunkt; unterhalb 2 Mol. wird alles zugesetzte Ag zur Fällung verbraucht, oberhalb nicht alles, aber doch zunehmend mit dem Ag-Zusatz mehr als 2 Mol. Dies spricht nicht für die von WERNER angenommene Konstitution des grünen Chlorids, dagegen vielleicht für die Formel $[\text{CrCl}(\text{OH})_4]\text{Cl}$.

H₂O. Bei größeren Zusätzen (18 Mol. auf 1 Mol.) wird ein Maximum der Fällbarkeit des Cl erreicht, da bei steigenden Mengen AgNO₃ einerseits zwar durch Zunahme der Ag-Ionenkonzentration, sowie durch die Zurückdrängung (infolge des Nitratzusatzes) der Dissociation der HNO₃ die Cl-Fällung zunächst vermehrt, andererseits aber auch durch die infolge der ziemlich starken Hydrolyse des AgNO₃ schließlich steigende Gesamtmenge der H-Ionen die Cl-Fällung wieder verringert wird.

Verss. mit Zusätzen von NaNO₃, resp. NH₄NO₃ ergaben, daß bei steigender Konzentration des NO₃-Ions die sofort fällbare Cl-Menge anfangs langsam, bei hohen Konzentrationen plötzlich sehr schnell steigt. Die Wrkg. der Nitrationen besteht daher anfangs wahrscheinlich nur in einem Zurückdrängen der Ionisation der durch Hydrolyse des Chlorids entstandenen S. und ist also geringer als die gleich großen Änderungen der Ag-Ionenkonzentration. Die schnelle Steigerung der Cl-Fällung bei hohen Konzentrationen dagegen rührt vermutlich von einer Substitution des Cl im komplexen Radikal durch NO₃ her.

Der Einfluß des Zusatzes von SS. (im Original nach den Verss. von WEINLAND und KOCH graphisch dargestellt) steht ebenfalls mit der Hypothese über die Wrkg. der H-Ionen im Einklang. Für die Steigerung der Cl-Fällung bei großen Konzentrationen an SS. muß jedoch ebenfalls eine Substitution des nicht ionisationsfähigen Cl durch andere Säurereste angenommen werden.

Das anomale Verhalten von HClO₄ und AgClO₄ führt Vf. auf eine spezifische Wrkg. der ClO₄-Gruppe zurück. Mit NaClO₄ versetzte Lsgg. des grünen CrCl₃ bleiben, die violetten werden grün im Gegensatz zu den reinen Lsgg. Zusatz von Na₂SO₄ beschleunigt dagegen die Umwandlung in violettes Salz. (Z. f. anorg. Ch. 52. 48—61. 3/1. 1907. [1/11. 1906]. Amsterdam. Anorgan.-chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

J. Olie jr., *Einige Beobachtungen über die Entwässerung der isomeren Chromchloridhydrate* (cf. vorst. Ref.). Vf. wiederholt die Verss. von WERNER u. GUBSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1586; C. 1901. II. 168), die beiden CrCl₃·6H₂O zu entwässern, statt mit P₂O₅ mit konz. H₂SO₄ im Vakuum. Das grüne Salz verliert schon bei 15° nach längerer Zeit (5 Monate) mehr als 2 Mol. H₂O; es sieht dann verwittert aus und wird allmählich blaßrosa (anhydrisches Chlorid). Violettes verändert sich bei 15° nicht.

Wird das grüne Salz rasch auf 100° im Vakuum erhitzt, schm. es, bläht sich unter Entw. von HCl auf u. verwandelt sich in eine M. vom Aussehen der Zuckerkohle. Erhitzt man zuvor allmählich ansteigend, so kann das Salz beliebig lange, ohne zu schmelzen, auf 100° erhitzt werden. Zus. des dunkelvioletten hygroskopischen Rückstandes Cr₂Cl₂OH·4H₂O. Ähnlich verhält sich bei 100° auch das violette Salz. (Z. f. anorg. Ch. 52. 62—67. 3/1. 1907. [1/11. 1906]. Amsterdam. Anorg.-chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers, *Die Alkalichromate*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 313—43. — C. 1905. II. 1066. 1067. 1486; 1906. I. 1224.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Alexandre Hébert, *Über die Giftigkeit einiger seltenen Erden, ihre Wirkung auf verschiedene Gärungen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1299—1303. — C. 1907. I. 127.)

RONA.

Austin M. Patterson, *Die Löslichkeit der Permanganate der Alkalimetalle*. Die Abhandlungen von BAXTER, BOYLSTON u. HUBBARD über die Löslichkeit des Kaliumpermanganats (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1336; C. 1906. II. 1677) veranlaßt den Vf., auf früher von ihm ausgeführte und nur in einer Dissertation

(Johns Hopkins Univ. 1900) veröffentlichte *Löslichkeitsbest. der Alkalipermanganate* hinzuweisen. *Rubidium- u. Cäsiumpermanganat* wurden durch Neutralisation der reinen Carbonate mit elektrolytisch dargestellter Permangansäure (6%,ige Lsg.) dargestellt. Alle Salse waren durch Filtration ihrer Lsgg. durch Asbest von Mangandioxyd befreit worden. Der Gehalt der Lsgg. wurde durch Titration mit genau eingestellter Oxalsäurelg. ermittelt. Nach den Resultaten des Vf. sind in 100 cem der Lsg. enthalten: KMnO_4 bei 0° 2,84 g, bei 15° 5,22 g, bei $15,3^\circ$ 5,30 g, bei 30° 8,69 g; RbMnO_4 bei 2° 0,46 g, bei 19° 1,06 g, bei 60° 4,68 g; CaMnO_4 bei 1° 0,097 g, bei 19° 0,23 g, bei 59° 1,25 g. Vf. hat s. Z. auch auf die Analogie der Löslichkeit der Permanganate mit der der Chloroplatinate hingewiesen. Von den letzteren sind die meisten Schwermetallsalze all., während die Salse der Alkalimetalle und besonders des Cäsiums in W. swl. sind. Von Strontiumpermanganat ist bei 0° ca. die 2,700-fache Menge, von Calciumpermanganat ca. die 3,000-fache Menge l., als von Cäsiumpermanganat. D. einer bei 15° gesättigten Kaliumpermanganatlsg. ist 1,035, 100 Tle. W. lösen demnach nach der Best. des Vf. 5,31 Tle. Dies bestätigt die Richtigkeit des von BAXTER, BOYLSTON u. HUBBARD ermittelten Wertes und beweist, daß der häufig angegebene Wert von MITSCHERLICH beträchtlich zu hoch ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1734—36. Dez. [Okt.] 1906, Springfield. Mass.)

ALEXANDER.

E. Rutherford, *Die Geschwindigkeit und Energie der α -Teilchen von radioactiven Stoffen*. In früheren Arbeiten (Philos. Mag. [6] 12. 348; C. 1906. II. 1476) war festgestellt worden, daß die α -Teilchen aller radioactiven Substanzen die gleiche Masse, aber verschiedene Anfangsgeschwindigkeit besitzen; diese Anfangsgeschwindigkeit kann experimentell relativ einfach aus ihrem Ionisierungsbereich r (in Luft) nach der Gleichung: $V = 0,717 \cdot (\sqrt{r} + 1,25) \cdot 10^9$ cm/Sek. bestimmt werden. Der Vergleich der einzelnen r -Werte für die verschiedenen Stoffe lehrt, daß sie nicht sehr variieren, nämlich nur zwischen den Werten $1,56$ u. $2,25 \cdot 10^9$ cm. Die durchschnittliche Geschwindigkeit u. Energie der α -Teilchen des Thoriums u. Aktiniums u. ihrer Abkömmlinge sind nahe gleich u. größer als für die entsprechenden Glieder der Radiumfamilie; die bei der Gesamtzersetzung des Ra freiwerdende Energie ist aber größer als die entsprechende Größe für Aktinium und kleiner als die für Thorium. Es läßt sich erwarten, daß die bei der Zers. freiwerdende Energie, also die Anfangsgeschwindigkeit eines α -Teilchens, um so kleiner sein wird, je stabiler das radioaktive Atom, und je länger seine Zerfallsperiode ist. Tatsächlich findet sich dieser Parallelismus zwischen Anfangsgeschwindigkeit der α -Teilchen und Zerfallsgeschwindigkeit bei allen radioactiven Stoffen bestätigt mit Ausnahme von Radium C, Aktinium X und Thorium X. Möglicherweise werden sich auch diese Ausnahmen durch den Nachweis aufklären lassen, daß diese Stoffe nicht einheitlich sind. (Philos. Mag. [6] 13. 110—17. Jan. 1907. [1/11. 1906.] MC GILL University. Montreal.)

SACKUR.

W. A. Douglas Rudge, *Die Wirkung von Radium und einigen anderen Salsen auf Gelatine*. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 380—84. 20/12. [21/6.*] 1906. — C. 1906. II. 96.)

SACKUR.

Otto Hahn, *Über das Radioaktinium*. (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1806; C. 1906. II. 96.) Die Abhandlung bringt die eingehende Beschreibung der Eigenschaften des vom Vf. schon früher isolierten *Radioaktiniums* und den Nachweis, daß es ein Zwischenprodukt zwischen *Aktinium* u. *Aktinium X* ist. Seine Zerfallskonstante λ beträgt $0,413 \cdot 10^{-6}$ Sek. $^{-1}$, d. h. es verliert die Hälfte seiner Aktivität in $1,68 \cdot 10^6$ Sek. = 19,5 Tagen. Es zerfällt unter gleichzeitigem Entstehen von Aktinium X; denn seine α -Strahlen sind unmittelbar nach seiner Isolierung homogen

und haben ein Ionisierungsbereich von 4,8 cm in Luft, während allmählich neue α -Strahlen entstehen, deren durchdringendste dem Aktinium X zugehören. Das Radioaktinium sendet nur α -Strahlen aus; die allmählich auftretenden β -Strahlen kommen dem Aktinium B zu, dessen Menge proportional mit der des Aktiniums X wächst. Daß das Radioaktinium direkt aus dem Aktinium entsteht, folgt aus der Kurve, welche die Erholung der Aktivität eines von Aktinium X u. Radioaktinium getrennten Aktiniums darstellt; diese stimmt nämlich mit der aus der Zerfallsperiode des Radioaktiniums berechneten gut überein. Spezifische chemische Rk. des Radioaktiniums konnten nicht aufgefunden werden. (Physikalische Ztschr. 7. 855 bis 864. 15/11. 1906; Philos. Mag. [6] 13. 165—86. Jan. 1907. [21/10. 1906.] Montreal. MC GILL Univ.) SACKUR.

A. Gutbier und R. Büns, *Über die Peroxyde des Wismuts. V. Mitteilung. Die Oxydation von Wismutverbindungen bei Gegenwart von NaOH und das Natriummetawismutat.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 50. 210; C. 1906. II. 1172.) Die Vff. zeigen, daß in Ggw. von NaOH nicht die gleichen Prodd. entstehen wie in Ggw. von KOH. Alle entstehenden Reaktionsprodd. sind in HNO_3 glatt l. Selbst als die Vff. nach LORCHS Vorschrift die Oxydation mit Na_2O_2 u. Cl_2 wiederholten, konnten sie nur Prodd. erhalten, die braun u. in konz. HNO_3 vollständig l. waren, was von einem Salz der Wismutsäure niemals zu erwarten ist. (Z. f. anorg. Ch. 52. 124—26. 3/1. 1907. [25/11. 1906.] Erlangen. Chem. Lab. d. K. Univ.) MEUSSER.

J. Sand u. F. Eisenlohr, *Zur Kenntnis der Polymolybdate. Stufenweise Neutralisation des käuflichen Ammoniummolybdat.* Durch die Unters. sollte entschieden werden, ob beim Auflösen des Molybdat, $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ in W. außer der n. Ionisation noch Spaltung in einfachere Molybdate eintritt, indem ein prozentisch säurerärmeres neben einem säurerichereren gebildet wird. Für diese Möglichkeit haben sich Anhaltspunkte bisher nicht ergeben. Es war weiter zu untersuchen, ob beim Neutralisieren der wss. Lsg. sofort (MoO_4) -Ionen gebildet werden, oder ob zunächst ein Zwischenprod. entsteht. Die Verss. lehren, daß mindestens ein, vielleicht sogar zwei intermediäre Polymolybdate gebildet werden.

Nachweis eines Zwischenmolybdat. Als Resultat der nachfolgenden Arbeit ergab sich, daß das NH_4 -Salz nahezu vollständig ionisiert nach der Gleichung: $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10} = \text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-} + 10(\text{NH}_4)^+$. Ferner lehrte die Unters., daß auf Zusatz von Alkali zunächst ein Zwischenmolybdat, $\text{Mo}_6\text{O}_{33}(\text{Me})_6$, durchlaufen wird, daß aber im wesentlichen während der Neutralisation nur das Ion des bekannten Salzes und das des Zwischenmolybdat, oder dieses und MoO_4^{2-} in der Lsg. nebeneinander bestehen. Dieser Umstand bedingt die Möglichkeit des Nachweises. Bestimmt man nämlich unter Anwendung von Konzentrationsketten die H^+ -Konzentration beim Neutralisieren einer wss. Lsg. durch NaOH ($x = \text{ccm NaOH}$), so ergibt sich H^+ als Funktion von x . Gemäß $\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{33}^{6-}][\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]} = K_1$ wird H^+ abnehmen. Im Diagramm (x Abszisse, H^+ Ordinate) entsteht eine stetig sinkende Kurve. Ist aber x dem nach der Gleichung: $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-} + 6\text{OH}^- = \text{Mo}_6\text{O}_{33}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O}$ geforderten Betrag $\approx$ gleich, so erzeugt ein weiterer Zusatz NaOH Orthomolybdatationen MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ verschwindet, die Kurve erhält einen Knick, indem das neue Gleichgewicht:



die Konzentration der H^+ bedingt. Bei weiterem Zusatz wird ein Punkt erreicht, bei dem die Fl. alkal. wird.

Durch die Messungen ließen sich diese Überlegungen bestätigen. Aus der Lage der Unstetigkeit in der Kurve ergab sich die empirische Zus. des Zwischen-

molybdate $3\text{MoO}_3 + 2(\text{Me})_2\text{O}$. Die Molekulargröße ließ sich berechnen (vgl. das Original) und chemisch kinetisch bestimmen zu $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{\nu}$. (Z. f. anorg. Ch. 52. 68 bis 86. 3/1. 1907. [6/10. 1906.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

MEUSSER.

J. Sand und F. Eisenlohr, *Zur Kenntnis der Polymolybdate. II. Einwirkung des Jodid-Jodatgemenges auf Ammoniummolybdat*. In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen der ersten Arbeit (s. vorstehend. Ref.) durch chemisch kinetische Unterss. ergänzt und bestätigt. Die Vff. wandten dieselbe Methode an, die bei der Arbeit über Chromate und Dichromate zum Ziele geführt hatte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2038; C. 1906. II. 300). Die Ableitung der benutzten Formeln und diese selbst lassen sich so, daß ihre Bedeutung verstanden wird, auszugsweise nicht wiedergeben (vgl. daher Original). Es zeigte sich aber, daß die verwendete Gleichung ein sehr passender Ausdruck für die beobachteten Vorgänge ist. Daraus, daß die der einen benutzten Formel entsprechende Konstante keinen Gang zeigt, ist direkt bewiesen, daß die zur Formel führende Gleichung: $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{10} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{\nu} + 6\text{H}^+$ gilt, und die Molekülgröße des Zwischenanions $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{\nu}$ ist.

Die Gleichgewichtskonstante der ersten Hydrolysenstufe:

$$\frac{[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{\nu}][\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{10}]} = K$$

konnte ebenfalls berechnet werden zu $3,80 \cdot 10^{-21}$. Hieraus ergibt sich weiter der Wasserstoffionentiter einer 0,01-molaren Ammoniummolybdatlg. = $1,17 \cdot 10^{-4}$, von dem gel. Salze sind 0,19% gespalten. (Z. f. anorg. Ch. 52. 87—100. 3/1. 1907. [6/10. 1906.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

MEUSSER.

J. Sand und K. Kaestle, *Dichromat und Chromat*. In dieser Arbeit wird das chemisch-kinetische Verf., das nach dem vorstehenden Referat zur Ermittlung der Lösungsbestandteile von Ammoniummolybdat gedient hatte, und dessen Grundzüge bereits veröffentlicht worden sind (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2038; C. 1906. II. 300), angewandt, um Einblicke in die Verhältnisse bei Legg. von Dichromaten zu verschaffen. Nach ausführlicher Erörterung der wahrscheinlichen Gleichgewichte bei Einw. von Jodid-Jodatgemischen auf Dichromat-Monochromatlgg., wobei die Größe der H^+ -Konzentrationen von der Ggw. von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$, $\text{CrO}_4^{''}$ abhängt nach $3\text{Cr}_2\text{O}_7^{''} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{CrO}_4^{''} + 6\text{H}^+$, werden die experimentellen Verss. geschildert, bei denen die ausgeschiedene J-Menge als Maßstab der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde. Die in Tabellen im Original wiedergegebenen Zahlen lehren, daß die Werte der Reaktionskonstante k' mit sinkender Anfangskonzentration an Cr_2O_7 bei nicht definierter Anfangskonzentration an $\text{CrO}_4^{''}$ abnehmen. Rein empirisch wurde die Reaktionskonstante direkt proportional der $\frac{1}{2}$ Potenz der Dichromat-nullkonzentration A gefunden. Zur Deutung dieser Erscheinung wird man annehmen müssen, daß eine bei dem Vorgang der Dichromatverseifung durch das Jodid-Jodatgemenge sich bildende Substanz einen katalytischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. $6\text{H}^+ + 5\text{J}^- + \text{JO}_3^- = 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ hat. Dies gewinnt an Wahrscheinlichkeit, weil bei der die Hauptrk. wenig abändernden Nebenrk. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''} + \text{KJ}$ bei konz. Legg. ein braunes, mikrokristallines, swl. Pulver entsteht, das möglicherweise den Katalysator darstellt.

Wenn es auch auf Grund der Unsicherheit von k' bisher noch nicht gelungen ist, die Konstante der Dichromathydrolyse zahlenmäßig abzuleiten, so wurde die für diese Berechnung notwendige kinetische Konstante k , die DUSHMAN nur durch ein Näherungsverf. bestimmt hat, mittels einer theoretisch abgeleiteten, experimentell geprüften Integralformel für 25° neu bestimmt. Hierzu wurde die Einw.

verd. Eg. auf KJ-KJO₃-Gemisch zeitlich verfolgt. Die benutzte Integralgleichung hat die Form: $k' = k \cdot 12 a^3 = \frac{1}{t} \frac{x^3(4a-x)}{(a-x)^4}$ ($a = \frac{A}{2}$, $x = g\text{-Mol. J}_2 \text{ pro l.}$).

$k' = \frac{1}{12 a^3} k''$ wurde hiernach gefunden zu 156, 126, 123 ($k'' = 2,27, 1,13, 0,62$).

Aus den Werten von k' konnte die Geschwindigkeitskonstante der Rk. H, J', JO_2' bei 25° abgeleitet werden. Sie ergab sich zu $1,6 \cdot 10^{11}$ (25°) ($a = 0,0207$). Das bedeutet, in einer Lag. von H, J', JO_2' stets gleich 1, sind $3,10^{-10}$ sek. notwendig, um 1 g-Mol. J₂ pro l Lag. zu erzeugen.

Als vorläufig der Größenordnung nach nur gültiger Wert für K wurde mit k' als Mittelwert dreier Werte $1,5 \cdot 10^{-13}$ (25°) gefunden. Nach diesem Werte wäre eine 0,1-molare K₂Cr₂O₇-Lsg. zu 0,18% hydrolytisch gespalten. (Z. f. anorg. Ch. 52. 101–23. 3/1. 1907. [6/10. 1906.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

MEUSSER.

Ernst Jänecke, *Über zwei chemische Verbindungen dreier Metalle unter sich (NaKHg₂ und NaCdHg)*. Durch Aufnahme der Schmelz- und Erstarrungskurven von verschiedenen Mischungen von Na—K—Hg u. von Na—Cd—Hg werden außer einer größeren Anzahl von zum Teil bereits bekannten binären Verbb. folgende Verbb. dreier Metalle beobachtet, die durch einheitlichen F. und einheitliche Kristallisation charakterisiert sind: *NaKHg₂*, stahlblaue, sechseckige Prismen, an der Luft bald unscheinbar, F. 188°. — *NaCdHg*, helle, reguläre Krystalle, F. 325°. — Alle binären Legierungen, die diesen Verbb. in der Zus. nahekommen, haben einen niedrigeren F. als diese. — Bisher kannte man noch keine Verb., die drei Metalle enthält. (Z. f. physik. Ch. 57. 507–10. 21/12. 1906. Hannover. Techn. Hochschule.)

BRILL.

Organische Chemie.

W. Plotnikow, *Die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Brom und Äther*. Beim Mischen von Br mit Äther wird starke Erwärmung, aber keine HBr-Entw. beobachtet. Das entstehende *Ätherbromid* zers. sich beim Aufbewahren, und die Lag. entwickelt dann HBr, daher mußten die Messungen sehr rasch ausgeführt werden. Die Lag. von Äther oder eigentlich von Ätherbromid in Brom besitzt große Leitfähigkeit, nur wenig geringer als die der typischen Elektrolyte in wss. Lsgg. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt zuerst mit der Konzentration schnell zu, hat bei 11 1/2% ein Maximum u. nimmt dann langsam ab. Die Lag. von Brom in Äther zeigt geringe Leitfähigkeit. Zwischen diesen beiden Konzentrationsgebieten liegt das Gebiet, wo die Lag. sich in zwei Schichten teilt. — Danach ist anzunehmen, daß Ätherbromid in Bromlsg. stark dissoziiert ist. Vf. spricht die Ansicht aus, daß die Tatsache, daß eine Lag. gut leitet, durch „ein besonderes elektrochemisches Entsprechen“ von gel. Substanz und Lösungsmittel bedingt ist. (Z. f. physik. Ch. 57. 502–6. 21/12. [Mai]; Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 1096–1104. Dez. 1906. Kiew. Polytechnikum.)

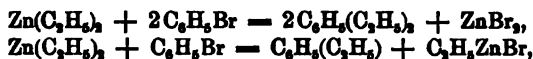
BRILL.

Gabriel Bertrand u. A. Lanzenberg, *Über die Darstellung und Eigenschaften des kristallinischen l-Idits*. (Kurses Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. II. 858.) Nachzutragen ist folgendes. *Tribensacetal*, C₆H₅O₆(C₆H₅CH₃)₃, durch Auflösen von 1 g l-Idit in 3 g w. 50%ig. H₂SO₄, Versetzen der erkalteten Lag. mit 3 g Benzaldehyd und zweimaliges Auskochen der festen Reaktionsmasse mit 40–50 ccm 95%ig. A. — *Triformalverb.*, C₆H₅O₆(CH₂)₃, l. in Eg. bei 27° zu 0,0955%, $[\alpha]_D^{27}$ in Eg.-Lsg. = annähernd –35°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1073–79. 20/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

A. Reyhler, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen, welche zur Bildung der Organomagnesiumverbindungen führen. (Fortsetzung.) (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 803; C. 1906. II. 1718.) Die Unters. betrifft folgende 4 Punkte.

1. Können die Organometallverb. vom Typus MR_x die Rolle von Erregern spielen?
 2. Entgegengesetzte Wrkg. von $Chlf.$ und Zinkäthyl. 3. Magnesiumjodid als Erreger.
 4. Entgegengesetzte Wrkg. von $Chlf.$ und Magnesiumjodid. — Aus den Ergebnissen seiner Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse. 1. Das Magnesiumjodid — Lag. von je 2 g Mg und Jod in 20 g Ä. — ist ohne Zweifel ein sehr wirksamer, gegen $Chlf.$ ebenfalls sehr empfindlicher Erreger. — 2. Derartige Verb., wie CH_3MgJ , C_2H_5MgBr , C_6H_5MgBr etc., sind Demihalogenide und ohne Zweifel sehr dazu befähigt, die Einw. des Brombenzols auf das Mg einzuleiten. Indessen werden diese Organomagnesiumverb. wahrscheinlich, ebenso wie das Magnesiumjodid selbst, in Ggw. von $Chlf.$ unwirksam. Die negativen Resultate gewisser früherer Verss. (l. c.) können daher nicht mehr überraschen und die früher gezogenen Schlüsse nicht mehr rechtfertigen. Die bei den früheren Verss. angewandten Chloroformmengen genügen völlig, um die Systeme zum Stillstand zu bringen und die letzten Mengen von Brombenzol unwirksam zu machen. — 3. Bezüglich des Zinkäthyls (und Magnesiumäthyls) nimmt Vf. an, daß dessen Katalysierungsvermögen nur zweiten Ranges ist und darauf beruht, zunächst die eine oder andere der beiden folgenden Umsetzungen:

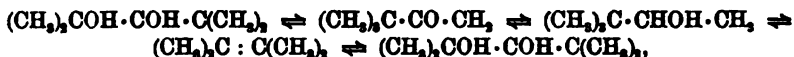


hervorzubringen. — 4. Die Gesamtheit dieser theoretischen Ideen erklärt vollkommen den anfangs langsamen, bald aber lebhaft werdenden Verlauf der zur B. der Organomagnesiumverb. führenden Rkk. Die Zunahme der Geschwindigkeit der Umwandlungen entspricht der Ggw. von wachsenden Mengen der Erreger $RMgX$. — 5. Es scheint unmöglich zu sein, die Wirkungsweise der Erreger und deren Gegner nach Art von hypothetischen Rkk. durch chemische Gleichungen zu erklären. Alles, was gesagt werden kann, ist folgendes. Der Ä. ist, indem er gewisse Salze des Mg (oder Zn) in Lag. hält, ein für die Einw. der Alkylhaloide auf das metallische Mg äußerst günstiges Vehikel. Die Frage, ob die gel. salzartigen Verb. einfach die Innigkeit der Berührung zwischen Metall und Fl. vermehren, oder ob sie in irgend einer anderen Weise wirken, müssen weitere Arbeiten zu beantworten versuchen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1079—88. 20/11.; Bull. Soc. Chim. de Belgique 20. 314—21. Sept. [8/9.] 1906. Saint-Nicolas.) DÜSTERBEHN.

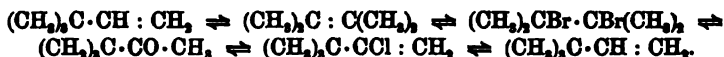
Pastureau, Über ein Tetrabromderivat des Methyläthylketons. Methyläthylketonsuperoxyd, dargestellt nach dem vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1591; C. 1905. II. 212) angegebenen Verf., reagiert mit Brom in Ggw. von W. unter B. von Methyläthylketontetrabromid, $C_4H_8OBr_4$, weiße Oktaeder von stechendem Geruch, F. 50° (Hg-Bad), unl. in W., l. in sd. A., wl. in k. A. Da das Tetrabromid unter dem Einfluß von sd. wss. K_2CO_3 -Lsg. Acetol bildet, so kann es nur die Konstitution $CH_3Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CBr_3$ besitzen, welche allein fähig ist, bei der Verseifung eine Oxy- β -ketonsäure, $CH_3OH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, zu bilden, die unter Verlust von CO_2 in Acetol übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 967—69. [10/12.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, Über die Betrachtung der Reaktionscyclen zur Bestimmung der Isomerisationen. Man hat zu unterscheiden zwischen einer wahren, nicht umkehrbaren, molekularen Umlagerung und einer solchen, welche umkehrbar ist und die Erscheinungen des Gleichgewichts zeigt. Zur letzteren Gruppe von Umlagerungen gehört diejenige des Pinakolins aus Tetramethyläthylenoxyd. Wenn es nun wahr

ist, daß das Pinakolin durch eine einzige Formel ausgedrückt werden muß, so kann der folgende Cyclus als erwiesen betrachtet werden:



ebenso wie die Hypothese, daß ein bestimmter Reaktionscyclus zwei umgekehrte molekulare Umlagerungen umfassen kann. Ein anderer, nicht weniger interessanter Cyclus ist der folgende:

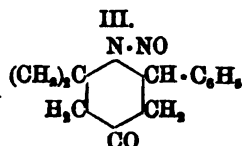
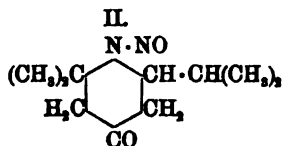
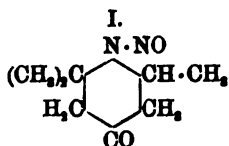


Jeder der beiden Cyclen umfaßt zwei umgekehrte Isomerisationen; beide Cyclen enthalten das Pinakolin.

Aus seinen theoretischen Betrachtungen zieht Vf. folgende praktische Schlussfolgerung: Im allgemeinen nimmt man an, daß eine Rk. ohne molekulare Umlagerung vor sich geht, wenn man durch eine neue Umwandlung zu dem Ausgangsprod. oder zu einem die gleiche Struktur besitzenden Körper zurückgelangen kann. Diese Annahme ist keineswegs immer zutreffend, wie der Fall bei dem Isopropyljodid und dem dieses Jodid liefernden Alkohol zeigt. Hier wird, wie in den beiden oben erwähnten Fällen, der Reaktionscyclus zwei umgekehrte Isomerisationen umfassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1068—92. 20/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, Über das Acetat des Pinakolinalkohols von Friedel. FRIEDEL will bei der Einw. von Silberacetat auf das Jodid des Pinakolinalkohols in Ggw. von Ä. neben einer größeren Menge eines Äthylen-KW-stoffs etwas Pinakolinacetat erhalten haben. Das gleiche Acetat entsteht nach HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 537; C. 1906. I. 997; vgl. Vf., Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 134; C. 1906. I. 1867) bei der Einw. von Acetylchlorid auf Pinakolinalkohol. Vf. hat die Verm. von FRIEDEL wiederholt und gefunden, daß bei der Einw. von Silberacetat auf das durch Anlagerung von HJ an Tetramethyläthylen und durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit wss. HJ auf 100° erhaltene Jodid keine Spur eines Acetats gebildet wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1093—94. 20/11. 1906.) DÜSTERBEHN.

Moritz Kohn u. Franz Wenzel, Nitrosoverbindungen der cyclischen Acetonbasen. (cf. HEINTZ, LIEBIGS Ann. 185. 1.) Vff. erhielten aus Vinyldiacetonamin, Isobutyryldiacetonamin u. Benzaldiacetonamin die Nitrosoverb. durch Neutralisieren der Basen mit HCl und Zugabe von NaNO_2 u. HCl. — *Nitrosovinylldiacetonamin*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ = I., lichtgelbe, rhombische (v. LANG) Tafeln (aus verd. CH_3OH), F. 58—59°. — Das Oxalat des *Isobutyryldiacetonamins* entsteht durch 3-tägiges Kochen



von Isobutyraldehyd und Diacetonaminoxalat in 95%ig. A.; die Base bildet eine schwach gelbe, basisch riechende Fl., Kp_{760} 115°. — $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3$: gelber, kristallinischer Nd. — *Nitrosoverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ = II., lichtgelbe, spießige Krystalle (aus Ä.), F. 51—52°. — *Nitrosobenzaldiacetonamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ = III., weingelbe, rhombische (v. LANG) Krystalle (aus Ä.); F. 66—68°. (Monatshefte f. Chemie 27. 981—86. 30/11. [12/6.] 1906. Wien. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Milorad Z. Jowitschitsch, *Über die Konstitution der Knallsäure*. Vf. hat (vgl. **LIEBIGS Ann.** 347. 233; **C.** 1906. II. 417) die Arbeit von **WÖHLER** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1352; **C.** 1905. I. 1371) übersehen und stellt fest, daß letzterer durch die Molekulargewichtsbest. des Na-Salzes der Knallsäure bereits zu Gunsten der Carbyloximformel CNOH entschieden hatte. (**LIEBIGS Ann.** 350. 390. 31/12. 1906. Belgrad.) **HAHN**.

Roland Scholl u. Wilhelm Steinkopf, *Anlagerungsverbindungen organischer Halogenide an Silbernitrat*. Die bei der Einw. von Jodacetonitril auf Silbernitrit neben Dicyanmethazonsäure (Anhydronitroacetonitril) entstehende leicht zersetzliche organische, J u. Ag enthaltende Verb. (**SCHOLL**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2416; **C.** 96. II. 1023) ist eine *Additionsverb. von Jodacetonitril mit Silbernitrat*, AgNO_3 , $\text{JCH}_2\cdot\text{CN}$. Sie wird besser aus Jodacetonitril u. einer konz. wss. Lag. von AgNO_3 gewonnen. Die Vf. erhielten weitere Silbernitratverbb. mit Bromacetonitril, AgNO_3 , $\text{BrCH}_2\cdot\text{CN}$, u. Methylenjodid, AgNO_3 , J_2CH_2 ; mit anderen organischen Halogeniden, Methyljodid, Äthyljodid, Jodoform und Jodessigester erhielten sie nur Ndd. von mehr oder weniger reinem Silbernitrat-Jodsilber, mit Hexyljodid, Äthylenjodid und p-Nitrobensyljodid Ndd. von geringerem Jodgehalt. — Die Beständigkeit der Additionsprodd. mit Brom- und Jodacetonitril schreiben die Vf. der Affinitätswirkung des Br u. J zum Ag zu, wobei die Affinitätswirkung des CN nicht ohne Einfluß ist, die Beständigkeit des Silbernitrat-Methylenjodids der Affinitätswirkung der beiden organisch gebundenen Halogenatome gegenüber dem Ag-Atom. Die Existenzfähigkeit würde nach **WERNER** dadurch bedingt sein, daß außer der Valenzbildung des Ag im AgNO_3 noch 2 Nebenvalenzen durch die Affinitätswirkung des Halogenids beansprucht werden, also 3 Koordinationsstellen des Ag besetzt sind:



Diese Verbb. sind mit den Anlagerungsverbb. von CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{J}$ u. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ an *aci*-Nitroformsilber (vergl. **HANTZSCH**, **CALDWELL**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2472; **C.** 1906. II. 754) die ersten Beispiele von Anlagerungsverbb. organischer Halogenide an Metallverbb.; es dürften solche auch bei Umsetzungen entstehen, bei denen sie nicht in Erscheinung treten, sofern die Umsetzung nur unterhalb ihrer Dissoziationstemperatur verläuft. Verläuft aber eine Alkylierung über ein solches Zwischenprod., so dürfte im Hinblick auf die obigen Koordinationsformeln, entgegen **MICHAEL** und **NEF**, gerade das „normale“ Prod. die Regel bilden, besw. das primäre sein.

Experimenteller Teil. *Acetonitril*; 100 Tle. lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 23 Tle., bei $81,6^\circ$ (Kp.) etwa 40 Tle. *Silbernitrit*, das beim Erkalten in blaßgelben Nadeln auskristallisiert. — *Verbindung von Jodacetonitril und Silbernitrat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{JAg}$, entsteht neben Dicyanmethazonsäure aus Jodacetonitril und Silbernitrit, gelöst in Acetonitril, bei 0° ; aus Jodacetonitril und AgNO_3 , gelöst in Acetonitril, bei 0° oder besser mit konzentrierter wss. AgNO_3 . Fast farblose, doppelbrechende, rhomboedrische(?) Blättchen (aus 10 Tln. W. von 50° , F. 121° , verpufft bei raschem Erhitzen über freier Flamme, zers. sich beim Aufbewahren, auch im Dunkeln, rascher beim Erwärmen in wss. Lag. über 60° ; ll. in konz. HNO_3 , beim Erwärmen scheidet sich plötzlich AgJ ab, gibt mit konz. HCl AgJ und Jodacetonitril, mit Wasserdampf AgNO_3 , AgJ und Jodacetonitril, bei der trockenen Dest. im Vakuum AgNO_3 , AgJ , Jodacetonitril und *Cyanmethylnitrat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$; farbloses Öl, Kp_{15} . $69-70^\circ$ unter schwacher NO -Entw.; zll. in W.; zers. sich in geschlossenen Gefäßen unter Grünfärbung; explodiert bei raschem Erhitzen

unter scharfem Knall. — *Verb. von Bromacetonitril mit Silbernitrat.* Darst. wie bei der Jodverb.; lange, dicke Nadeln oder fast farblose Tafeln (aus W. von 50°), sintert bei etwa 110° und zers. sich unter B. von AgBr; verpufft bei raschem Erhitzen schwach; zers. sich mit warmem W. langsam. — *Verb. von Methylenjodid u. Silbernitrat*, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{NJ}_2\text{Ag}$; krystallinischer Nd; zers. sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur unter Gelbfärbung, sofort beim F. (80–81°); W. färbt augenblicklich, A. weniger rasch gelb unter B. von AgJ. — AgNO_3 bleibt beim Eindunsten der Lsg. in Acetonitril und Chloracetonitril fast rein zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4393–4400. 29/12. [7/12.] 1906. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

BLOCH.

Paul Dutoit u. Henri Demierre, *Ionenreaktionen in Aceton.* Die vorliegende Unters. ist die Fortsetzung einer Arbeit von BADEN (Dissertation Lausanne 1904); sie behandelt die Frage, ob Elektrolyte in Lsgg. von Aceton gemäß ihrer molekularen oder ihrer Ionenkonzentration reagieren. Als Beispiel dient die Rk.:



wobei als Metall (Me) Na, K und NH_4 verwendet wurde. Zur Analyse des Rk.-Gemisches diente seine elektrische Leitfähigkeit, da das entstehende Chlorid praktisch unl. ist und das Leitvermögen der beiden SS. gegen das des Jodids zu vernachlässigen ist. Allerdings mußte die Leitfähigkeit der Metalljodidlsgg. in Aceton als Funktion ihrer Konzentrationen empirisch bestimmt werden. Die Konzentration c konnte als Funktion der Leitfähigkeit λ durch Interpolationsformeln von der Form

$c = m \sqrt{\lambda \cdot 10^6}$ dargestellt werden, in welcher m u. n Konstanten bedeuten. Die Rk. mit KJ verläuft bei 36,25 und 37,65° nach einer Gleichung 2. Ordnung, wenn man die molekulare Konzentration in Rechnung setzt. Allerdings sinken die Konstanten im Verlauf der Rk. etwas, weil diese nicht vollständig, sondern nur bis zu einer Umsetzung von 94% verläuft. Bei verdünnteren Rk.-Gemischen ist die Konstante größer; dies ist das Kriterium einer Ionenrk., da der Dissoziationsgrad mit steigender Verdünnung größer wird. Berechnet man diesen aus der Leitfähigkeit

zu α , so ergibt sich $\frac{k}{\alpha}$ als gut konstant. Bei der Umsetzung mit NaJ ergab sich

qualitativ dasselbe, doch konnte keine quantitative Umsetzung von $\frac{k}{\alpha}$ erhalten werden, wahrscheinlich weil die Löslichkeit des NaCl im Gegensatz zu der des KCl nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Das Eintreten der inversen Rk. $\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{JCOOH} = \text{NaJ} + \text{CH}_3\text{ClCOOH}$ wurde durch das Anwachsen der Leitfähigkeit beim Zusatz von Jodessigsäure zu einer gesättigten NaCl-Lsg. in Aceton nachgewiesen. (Journal de Chimie Physique 4. 565–75. 31/12. 1906. Lausanne. Lab. de Chim. Phys. de l'Univ.) SACKUR.

Ilcilio Guareschi, *Mono- und Dialkylcyanvinylelessigsäuren*. II. Mitteilung. (Forts. von Atti R. Accad. Torino 36; C. 1901. I. 821.) Diese aus den β, β -Dicyanoglutaconimiden oder den β -Cyan- γ -alkylglutaconimiden mittels 60%ig. H_2SO_4 erhältlichen SS. besitzen starkes Reduktionsvermögen, absorbieren Brom, färben sich mit Alkalien, (NH_4) $_2\text{CO}_3$ und mit KNO_3 und färben Glas. Mit FeCl_3 färben sich nur die monosubstituierten SS. vom Typus $\text{COOHCH}_2\text{CR} : \text{CHCN}$, die disubstituierten SS. liefern dagegen Kondensationsprodd., hexasubstituierte *o*-Dihydro-

phthalsäuren der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c} \text{COOH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}) : \text{CCN} \\ \text{COOH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}) : \text{CCN} \end{array}$$

Experimenteller Teil. β -Methyl- γ -cyanvinylelessigsäure (γ -Cyan- β -methyl-

butensäure), $\text{CH}_3\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}_2\text{COOH}$. Eine Probe dieser bereits (l. c.) beschriebenen S., F. 199—200°, wurde auch im Einschlußröhrchen in 2—3 Jahren blau, das Glas indessierend. Ein charakteristisches Cu-Salz (Figur im Original) wird aus der wss. Lsg. der S. mit Kupferacetat erhalten. — α -Methyl- β -methyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -methyl- α -methyl- β -butensäure), $\text{CH}_3\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. B. bei etwa 1½-stdg. Kochen von 5 g Methylcyanmethylglutaconimid (vgl. Vf., Mem. R. Accad. Torino 46) mit 70 ccm 60%ig. H_2SO_4 . Farblose oder ganz schwach gelbe, nadelförmige Prismen, an der Luft oder in Glasgefäßen sich violett färbend, farblos sublimierend, F. 191,5—192°, wl. in k. W., mehr l. in sd. W., wl. in A. und Ä. Liefert mit FeCl_3 die 1,2,3,6-Tetramethyl-4,5-dicyan-o-dihydrophthalsäure. Die S. reduziert KMnO_4 und AuCl_3 . Cu-Salz, $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu}$, gelbbraun. — α -Äthyl- β -methyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -methyl- α -äthyl- β -butensäure), $\text{CH}_3\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$. B. bei etwa 2-stdg. Kochen von 6 g des NH_4 -Salzes des Methylcyanäthylglutaconimids mit 90 ccm 60%ig. H_2SO_4 . Kurse, farblose Krystalle, F. 175—176°, sublimierbar, wl. in k., l. in w. W., wl. in A., fast unl. in Ä.; verhält sich wie eine einbasische S. Liefert mit FeCl_3 die 1,2,3,6-Dimethyldiäthylidicyan-o-dihydrophthalsäure. — α -Methyl- β -äthyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -äthyl- α -methyl- β -butensäure), $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, ließ sich in geringen Mengen nicht ganz analysenrein als weißes Pulver, F. gegen 200°, aus dem β -Methyl- γ -cyanglutaconimid gewinnen. — β -Propyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -propyl- β -butensäure), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}_2\text{COOH}$. Bei etwa 1-stdg. Kochen von 4 g des NH_4 -Salzes des Propyldicyanglutaconimids mit 30 ccm 60%ig. H_2SO_4 . Krystalle (aus A.), F. gegen 225—227° unter Zers., ll. in sd. W., swl. in Ä. Färbt sich mit FeCl_3 violett, mit KNO_3 blau; die wss. Lsg. gibt mit CuSO_4 einen gelbroten, krystallinischen Nd. — β -Isopropyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -isopropyl- β -butensäure), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{:CHCN})\text{CH}_2\text{COOH}$. B. beim Erhitzen von 5—6 g des NH_4 -Salzes des Isopropyldicyanglutaconimids mit 90—100 ccm H_2SO_4 . Krystalle, F. 177 bis 178°. — α -Propyl- β -methyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -methyl- α -propyl- β -butensäure), $\text{CH}_3\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$. B. bei etwa 1½-stdg. Kochen von 2 g Methylpropyldicyanglutaconimid mit 25—30 ccm 60%ig. H_2SO_4 . Nadelförmige, farblose Krystalle (aus sd. W.), F. 154—155°, wl. in k. W., A. u. Ä. Bildet mit FeCl_3 die 1,2,3,6-Dimethyldipropyldicyan-o-dihydrophthalsäure und mit Br ein Dibromprod. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NBr}_2$, F. gegen 145°. — β -Hexyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -hexyl- β -butensäure), Krystalle (aus 60%ig. A.), F. 175—180°. — β -Phenyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -phenyl- β -butensäure), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}_2\text{COOH}$. B. zweckmäßig beim 1½—2-stdg. Erhitzen von 6,5 g Dicyanphenylglutaconimid mit 130 ccm 60%ig. H_2SO_4 . Farblose oder schwach gelbliche Blättchen (aus A. oder Eg.), F. 258—257°, swl. in W. und Ä. Reduziert k. KMnO_4 , färbt sich mit KNO_3 violett, dann blau u. absorbiert Brom. Die analog bereitete β (m)-Tolylsäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}_2\text{COOH}$, bildet aus Essigsäure fast farblose, kurze Prismen, F. 255—257°, unl. in W., wl. in A., unl. in Ä., l. in NH_3 ; die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 violett. — β -Cumyl- γ -cyanvinylessigsäure (γ -Cyan- β -cumyl- β -butensäure), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}_2\text{COOH}$. B. bei etwa 1-stdg. Erhitzen von 4 g des NH_4 -Salzes des γ -Cumyldicyanglutaconimids mit 70 ccm 60%ig. H_2SO_4 . (Aus konz. A.) Krystalle, F. gegen 240°. — Dargestellt, aber nicht analysiert wurden noch die α -Benzyl- β -methyl- γ -cyanvinylessigsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{:CHCN})\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, farblose Krystalle, F. 156 bis 157°, sowie die β -Äthyl-, α -Isobutyl-, α -Isopropyl- β -methyl- sowie die α -Äthyl- β -methyl- γ -cyanvinylessigsäure. — Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Estr. aus Mem. della R. Accad. delle Scienze di Torino [2] 57. 287—307. 17/6.* 1906. Turin. Univ.-Inst.; Sep. vom Vf.)

ROTH-Cöthen.

niunoxalat durch Oxalate der seltenen Erden. Als schnelle und bequeme Methode zur annähernden Bestimmung des Atomgewichts dreiwertiger Metalle der seltenen Erden wird häufig die „Permanganatmethode“ angewendet, bei der das Verhältnis $M_2O_3 : 3C_2O_4$ bestimmt wird. Bei Anwendung von Material, das durch Oxalsäure oder Ammoniumoxalat gefällt worden war, haben Vf. große Verschiedenheiten der auf diese Weise bestimmten Atomgewichte beobachtet und haben deshalb den Einfluß studiert, den wechselnde Versuchsbedingungen auf die Zus. der Oxalate seltener Erden ausüben. Die Versuche führten zu den folgenden Resultaten:

Die unl. Oxalate von Neodym, Praseodym, Yttrium und einiger anderer seltenen Erden zeigen eine große Tendenz, Ammoniumoxalat mitszureißen, wenn die Fällung in neutraler oder nahezu neutraler Lsg. erfolgt. Beim Neodym wurde gezeigt, daß die Menge des mitgerissenen Ammoniumoxalats von der Konz. des molekularen Ammoniumoxalats im Moment der Fällung abhängig ist. Ferner wurde gezeigt, daß Neodymoxalat keine Tendenz zeigt, Oxalsäure mitszureißen und daß der Einschluß von Ammoniumoxalat dadurch verhindert werden kann, daß die Konz. der Lsg. an molekularem Ammoniumoxalat durch Zusatz einer starken Säure herabgesetzt wird. Wahrscheinlich kann der Einschluß von Ammoniumoxalat bei anderen seltenen Erdoxalaten in der gleichen Weise verringert werden, wie beim Neodym. Vf. halten es für wahrscheinlich, daß das Mitreißen von Ammoniumoxalat durch die B. unbeständiger Doppelsalze veranlaßt wird. Es ist anzunehmen, daß das Mitreißen von Oxalaten von Natrium, Kalium und anderen Alkalien in der gleichen Weise von den Fällungsbedingungen abhängig ist, wie beim Ammoniumoxalat. Hierüber sind weitere Unterss. im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1684—93. Dez. [8/10.] 1906. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

Fréd. Wallerant, *Ursache der schraubenförmigen Einwicklung kristallisierter Körper.* Es stellt sich heraus, daß die Substanz, welche man einem Körper beizufügen hat, um die S. 88 beschriebene schraubenförmige Einwicklung zu erhalten, optisch aktiv sein muß. Man erhält rechtehdrehende Einwicklung, wenn man Rechtsweinsäure zu Malonamid, Glykolsäure, Resorcin oder Hydrochinon bringt, u. links drehende, wenn man Linksweinsäure verwendet. Die racemische Säure bringt keinen Effekt hervor. Nicht immer erfolgt die Einwicklung im gleichen Sinne mit der Aktivität der zugefügten Substanz, man kann nur sagen, daß isomere Körper mit entgegengesetztem Drehungsvermögen auch Einwicklung im entgegengesetzten Sinne bewirken. Die schwach doppeltbrechende Resorcinmodifikation wickelt sich durch Rechtsweinsäure nach links, durch Linksweinsäure nach rechts ein. Aus Malonamid mit linksdrehender Santonsäure erhält man die zweiachsige Modifikation rechts und die einachsige links eingewickelt. Fügt man zu den zwischen Objektträgern erhaltenen, aus symmetrisch um die Achse gelagerten Krystallen bestehenden Sphärolithen der unbeständigen Glykolsäuremodifikation linksdrehende Santonsäure, rechtsdrehenden Campher etc., so erhält man in den gegenüberliegenden Sektoren dergestalt Einwicklung im entgegengesetzten Sinne, daß die Symmetrie gewahrt bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1169—70. [24/12. 1906*].) HAZARD.

Hermann Grossmann, *Über Drehungssteigerung u. Drehungsumkehrung. II. Zur Kenntnis der Salze vom Typus des Brechweinsteins* (cf. Z. f. physik. Ch. 56. 577; C. 1906. II. 1485). Vf. hat früher (Z. Ver. Rübensack.-Ind. 1905. 650; C. 1905. II. 1237) Drehungsumkehrungen bei Verbb. von Weinsäure mit Bi erhalten. Um festzustellen, ob diese Erscheinung auch bei Verbb. von anderen Elementen derselben Gruppe des periodischen Systems und von Bor eintritt, untersucht Vf. die komplexen Verbb. der Weinsäure vom Typus des Brechweinsteins und die entsprechenden SS.

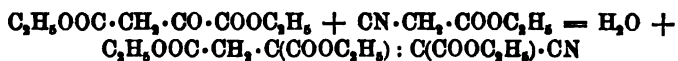
Brechweinstein. Schwache SS., Essigsäure und Oxalsäure geben mit der Lsg. keinen Nd., doch nimmt die Drehung ab, was für das Vorhandensein von *Antimonylweinsäure* in der Lsg. spricht. Die Drehung der Brechweinsteinlsg. nimmt mit steigender Verd. nur sehr wenig ab. Zusatz von NaHCO_3 oder Na_2CO_3 bewirkt starke Depression der Lsg. (Aufspaltung des Komplexes). Zusatz von NaOH (4—5 Mol. auf 1 Mol. der Verb.) bewirkt Umkehrung der Drehung in starke Linksdrehung, was auf das Vorhandensein von Alkali-antimonyltartrat, in welchem auch die H-Atome der alkoh. OH-Gruppen durch Alkali ersetzt sind, in der Lsg. schließen läßt.

Natriumarsenyltartrat, $\text{Na}(\text{AsO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und das entsprechende NH_4 -Salz zeigen die Erscheinung der Mutarotation, indem zuerst starke Drehungsabnahme, nach wenigen Minuten aber Konstanz der Drehung eintritt. Eine Drehungsumkehrung bei Zusatz von NaOH tritt hier nicht ein, sondern es scheinen diese Verbb. in alkal. Lsg. vollständig in neutrale Tartrate und optisch unwirksames Alkaliarsenit gespalten zu sein. — Dagegen zeigt *Kaliumboryltartrat* auf Zusatz von NaOH eine sehr starke Depression der Drehung bis unter den Wert der neutralen Tartrate, so daß in sehr konz. Lsgg. die Existenz von linksdrehenden Alkali-boryltartraten wahrscheinlich ist. Die Stabilität der komplexen Verbb. vom Typus $\text{M}(\text{RO}) \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ nimmt somit in der Reihe $\text{R} = \text{Sb}, \text{B}, \text{As}$ ab.

Antimontriweinsäure wird mit steigender Verdünnung stark hydrolysiert, wobei die Rechtsdrehung stark zunimmt. Zusatz von Natronlauge bringt auch hier Umkehrung der Drehung; diese Erscheinung ist aber hier viel schwächer als bei Brechweinstein. Die von BAUDRAN (Ann. Chim. Phys. [7] 19. 536; C. 1900. I. 963) behauptete Existenz zweier tartrantimoniger SS. (1 SbO : 1 Weinsäure) konnte nicht bestätigt werden. Ebenso wenig konnte *Arsenylweinsäure*, die dieser Forscher kristallisiert erhalten haben will, isoliert werden, da dieselbe in Lsg. stark hydrolytisch gespalten ist, wie auch die Drehungsbest. beweisen.

Zum Vergleich mit Weinsäure wurden die Drehungen von *Antimon*-, *Arsenyl*- und *Borylmalaten*, also das Verhalten von *Äpfelsäure* gegen die gleichen Oxyde studiert. Die Tendenz der Äpfelsäure zur Komplexbildung mit diesen Oxyden ist viel geringer als die der Weinsäure. Dagegen zeigt die erhebliche Verstärkung der Linksdrehung von Äpfelsäurelsg. durch Zusatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, daß *Aluminiumoxyd* mit Äpfelsäure zu Komplexen zusammentritt. — Von den untersuchten Malaten zeigen nur Antimonmalate, und zwar in saurer Lsg., Drehungsumkehrung. (Z. f. physik. Ch. 57. 533—56. 8/1. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Inst.) BRILL.

Ch. Schmitt, Kondensation des Oxalessigesters mit Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1400; C. 1905 II. 120). Aus 30 g Oxalessigester, 20 g Cyanessigester und 5 Tropfen Piperidin bildet sich im Laufe einiger Tage, nachdem die Masse anfänglich kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt worden ist, *Cyanpropentricarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$, Nadeln aus Et. , F. 75°. Der im Sinne der Gleichung:



entstehende Körper ist neutral und verliert unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien CO_2 , ohne indes eine bestimmte Verb. zu bilden. Dem von EREIRA u. PERCIABOSCO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3704; C. 1902. I. 48) durch Einw. von verd. Alkali auf Isoiminocarboxyaconitsäureäthylester erhaltenen Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$, gelbes, sauer reagierendes Öl, Kp_{760} 215°, dürfte die Formel $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zukommen, eine Ansicht, die kürzlich von ROGERSON und THORPE

(J. Chem. Soc. London 89. 631; C. 1906. II. 20) bestätigt worden ist. (C. r. d. l'Acad. 143. 912—13. [3/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

E. Schulze, *Zur Kenntnis des Glutamins*. Die Abhandlung gibt den Inhalt des Referates nach Ber. Dtsch. Chem. Ges., C. 1906. II. 1311, in erweiterter Form; ferner macht der Vf. Angaben über den Reinheitsgrad des Glutamins u. über die Abtrennung der möglichen Verunreinigungen — Asparagin, Tyrosin, Vernin, Arginin und Alloxurbasen. Eine Erklärung der großen Schwankungen im Drehungsvermögen (vgl. a. a. O.) durch die Möglichkeit solcher Verunreinigungen ist ausgeschlossen. — Glutamin wird schon beim Kochen mit W. unter Ammoniakbildung zers. Bei der Dest. einer wss. Glutaminlg. mit MgO bei 40° im Vakuum wird noch kein NH₃ gebildet, wenn man die Fl. nicht bis zur Trockene abdestilliert. Beim Kochen der wss. Lsg. mit MgO aber wird das Glutamin relativ rasch zers. und liefert 9% des Gewichtes an Ammoniakstickstoff (bei vollständiger Zers. kann es 9,6% N als NH₃ liefern). — Vf. bespricht noch die Ausbeute an Glutamin aus Runkelrüben- und Zuckerrübensaft und wirft wieder die Frage auf, ob man nach SACHSSE Methode nicht viel zu hohe Zahlen erhält. (Landw. Ver.-Stat. 65. 237—46. 8/11. 1906. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Adolf Kraemer, *Oxaminessigsäure als Oxydationsprodukt des Glycylglycins*. Vf. bestätigt die B. von Oxaminessigsäure (besser wie die Bezeichnung *Oxalylaminossigsäure*) bei der Oxydation von Glycylglycin mit Calciumpermanganat (vgl. POLLAK, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 16; C. 1905. II. 815); er stellte das Ca-Salz dieser Säure dar und erhielt entgegen POLLAK bei der Hydrolyse desselben (mittels Mineralsäuren oder Kalkmilch) neben Oxalsäure auch reichliche Mengen Glykokoll, dagegen keine Essigsäure. Die von POLLAK beobachtete saure, die Biuret-färbung gebende Substanz dürfte auf Verunreinigung von Glycylglycin durch Glycin-

anhydrid zurückzuführen sein. — Oxaminessigsäures Calcium,
$$\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—COO} \end{array} \text{Ca} + \text{H}_2\text{O};$$
 aus dem Ester und 1½ Mol. CaO, gelöst in W.; weiße, rhombische Tafeln; zwl. in h. W., l. in verd. HCl, wird durch NH₃ wieder aus der HCl-Lsg. gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4385—88. 29/12. [11/12.] 1906. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

F. Urano, *Einwirkung von Säureanhydriden auf Kreatin und Kreatinin*. Einw. von Benzoesäureanhydrid. 10 g Benzoesäureanhydrid werden im Ölbade zum Schmelzen gebracht, dazu 2,5 g fein gepulvertes Kreatin zugefügt u. die M. etwa 2 Stdn. bei 120° gehalten. Man läßt die ganz klar gewordene M. erstarren, extrahiert mit Ä., löst den Rückstand mit wenig ammoniakal. W. und säuert mit Essigsäure an; das *Benzoylkreatinin* scheidet als gelber, krystallinischer Nd. aus. Wird aus 95%ig. A. umkrystallisiert. Ausbeute ca. 54% der Theorie. Bläugelbe Nadelchen, F. 187°, swl. in k., ll. in sd. W., wl. in A., Ä., l. in Bsl. Zus. C₁₁H₁₁N₃O₃. Das gleiche Prod. erhält man, wenn 1,5 g Kreatinin mit 7,0 g Benzoesäureanhydrid 4 Stdn. bei 150° gehalten wurde. Ausbeute ca. 39%. — Einw. von Phthalsäureanhydrid. 10 g Phthalsäureanhydrid werden im Ölbade geschm., 2,6 g fein gepulvertes Kreatinin eingetragen, die M. 10 Stdn. lang bei 140° erhalten. Die erkaltete Schmelze wird im Soxhletapp. mit Ä. erschöpft, der Rückstand aus absol. A. umkrystallisiert. Ausbeute ca. 35% der Theorie. Haarfeine, farblose Nadelchen, ll. in W., wl. in k., gut l. in sd. A., unl. in Ä., Bsl. F. 212°. Das Prod. erwies sich als *Phthalylidkreatin*, C₈H₆(CO·NH·CNH·N(CH₂)·CH₂·COOH)₂. Dasselbe Produkt in etwa derselben Ausbeute wird bei gleichem Verfahren aus Kreatinin er-

halten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 183—84. Januar. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

RONA.

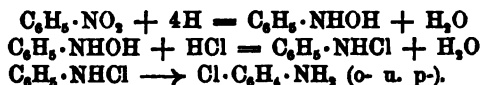
A. Trillat, *Über die Gegenwart des Formaldehyds und seiner Polymerisationsprodukte in den Verbrennungsprodukten des Zuckers*. Die von HERZFELD (Z. Ver-Rübensuck-Ind. 1906. Allg. Teil 221) mit negativem Ergebnis vorgenommene Nachprüfung der Unterss. des Vfs. (vgl. C. 1906. I. 917) veranlaßt Vf. zu der Bemerkung, daß HERZFELDS Befunde auf einer Täuschung beruhen, da er das ganz unbrauchbare Reagens p-Diphenylhydrazin benutzt hat. Die Angabe HERZFELDS, daß Vf. die Bläuung des Fuchsinpapiers als charakteristisch für die Ggw. von Formaldehyd bezeichnet hat, ist nicht zutreffend, da Vf. das Papier als ein Reagens für alle Aldehyde gekennzeichnet hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 445. Oktober 1906.)

MACH.

Ellen Gleditsch, *Über einige Derivate des tertiären Amylbensols*. (Vgl. BOEDTKER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 825; C. 1906. II. 1724.) *Isoamylchlorid*, durch Sättigen von Isoamylalkohol mit HCl-Gas, Erhitzen der Fl. im Rohr bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes und Schütteln des Rohprod. mit dem gleichen Volumen konz. H₂SO₄; Kp. 99—100°, D_{17.5}⁴. 0,8003, n_D¹⁸. 1,41118. — *Tertiäres Amylbensol*, C₆H₅·C(C₂H₅)(CH₃)₂, aus Isoamylchlorid und Bzl. in Ggw. von AlCl₃, Kp. 189—190°, D_{17.5}⁴. 0,8657, n_D²¹ = 1,49154. — *Tertiäres p-Chloramylbensol*, C₁₁H₁₅Cl, aus 60 g Isoamylchlorid, 400 g Chlorbenzol und 10 g AlCl₃, farblose Fl. von aromatischem Geruch, Kp. 229°, D₂₀⁴. 1,0070, n_D²¹ = 1,51394, liefert bei der Oxydation mittels CrO₃ in Eg.-Lsg. p-Chlorbenzoesäure, beim Auflösen in 15 Tln. rauchender HNO₃, *2,3-Dinitro-1-chlor-4-amylbensol*, C₁₁H₁₃O₄N₂Cl, F. 78°. — *Tertiäres p-Bromamylbensol*, C₁₁H₁₅Br, erhalten wie die Chlorverbindung, farblose Fl. von aromatischem Geruch, Kp. 246°, D₂₀⁴. 1,2233, n_D²¹ = 1,53242, liefert bei der Oxydation mittels HNO₃, D. 1,12, im Rohr p-Brombenzoesäure, bei der Nitrierung *2,3-Dinitro-1-brom-4-amylbensol*, C₁₁H₁₃O₄N₂Br, gelbe Nadeln, F. 71°. — Bei der Einw. von Bromäthyl und Propylchlorid auf Chlorbenzol in Ggw. von AlCl₃ entsteht ein Gemisch des o- u. p-Derivates. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1094—97. 20/11. 1906. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. J. Blanksma, *Über die Einführung von Halogenatomen in den Benzolkern während der Reduktion von nitrirten aromatischen Körpern*. Die schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache, daß sich bei der Reduktion aromatischer Nitroverb., wenn man HCl und ein Metall oder Metallchlorid verwendet, als Nebenprod. eine kernsubstituierte Cl-Verb. bildet, läßt sich durch folgendes Reaktionsschema deuten:



Sucht man die denkbar günstigsten Bedingungen zur B. dieser kernsubstituierten Cl-Verb., so findet man, daß man langsam reduzieren oder das Sn in kleinen Mengen zusetzen muß, um nicht das Phenylhydroxylamin direkt in Anilin umzuformen, und daß man einen Überschuß von HCl anwenden und bei Siedetemperatur arbeiten muß, um das Phenylhydroxylamin rasch in Chloranilin umzusetzen.

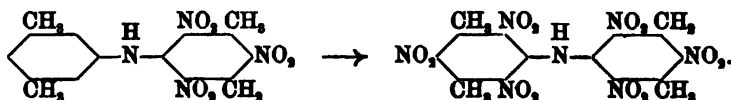
10 g Nitrobenzol löst man in 100 cem 96% ig. A. und 200 cem 25% ig. HCl, erhitzt zum Sieden, setzt allmählich 15 g Zinn-drehspäne hinzu u. gewinnt so nach Verjagen des A. u. Nitrobenzols mit Wasserdampf einen Rückstand, der alkal. gemacht und gleichfalls mit Wasserdampf destilliert 6,5 g eines bei 182—225° sd, zu 55% aus o- und p-Chloranilin, zu 45% aber aus Anilin bestehenden Öles liefert,

während Krystalle von *p*-Chloranilin, F. 70°, zurückbleiben. Bei Verwendung von 85 g Zinnchlorür statt des metallischen Sn erhielt Vf. 53% Chloranilin und 47% Anilin, verwendete er aber 150 ccm 25% ig. HBr statt HCl, so bestanden die 5,26 g Öl aus 75% Anilin u. 25% o- u. *p*-Bromanilin. Das Öl, das man bei der Reduktion von Nitrosobenzol mit HCl u. Sn, bzw. SnCl₂ erhielt, bestand zu 33%, bzw. 38%, aus Chloranilin. — *o*-Nitrotoluol liefert mit Sn und HCl ein Gemisch von *o*-Toluidin mit 25,6%, Chlor-*o*-toluidin, in der Hauptsache 5-Chlor-*o*-toluidin, dessen Acetylverb. bei 140° schm. u. mit HNO₃, D. 1,52, zu 3-Nitro-5-Chloracetyluid, F. 187°, wird, daneben aber auch 3-Chlor-*o*-toluidin. Mit HCl und SnCl₂ erhält man aus *o*-Nitrotoluol ein Öl mit 44% Chlortoluidin, die Reduktion mit HBr u. Sn führt zur B. von 5-Brom-*o*-toluidin als Nebenprod., dessen Acetylverb. bei 155° schm. und zu 3-Nitro-5-bromacetyl-*o*-toluid, F. 205°, nitriert wird. Aus *m*-Nitrotoluol erhält man bei der Reduktion 6-Chlor-3-aminotoluol, F. 84°, mit Sn u. HCl 13,5%, mit SnCl₂ und HCl 26%, aus *p*-Nitrotoluol als Nebenprod. 3-Chlor-4-aminotoluol mit Sn und HCl 17,2%, mit SnCl₂ und HCl 27%. Nach diesen Verss. begünstigt die Verwendung von SnCl₂ statt Sn die B. von kernsubstituierten Cl-Verbb. Bemerkenswert ist noch, daß die CH₃-Gruppe die B. von Cl-*m*-Derivaten verhindert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 365—72. Jan. 1907. [Okt. 1906.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

J. J. Blankma, Darstellung des symmetrischen Hexanitrodicäxylamins. Daß sich im 5-Brom-4-amino-*m*-xylol das Br in der Tat in Stellung 5 befindet, läßt sich auf folgendem Weg nachweisen: Man eliminiert nach FISCHER und WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1973; C. 1900. II. 323) die NH₂-Gruppe u. nitriert das bei 204° sd. Brom-*m*-xylol mit HNO₃-H₂SO₄ zu farblosen, bei 224° schm. Krystallen von 5-Brom-2,4,6-trinitro-*m*-xylol, C₈H₆O₆N₃Br, erhitzt dieses mit alkoh. Ammoniak während 2 Stdn. im Rohr auf 130° und erhält so dasselbe 2,4,6-Trinitroxylydin, F. 206°, welches man durch die Einw. von NH₃ auf 5-Chlor-2,4,6-trinitro-*m*-xylol erhalten hat. Erhitzt man das 5-Brom-2,4,6-trinitro-*m*-xylol mit Methylamin in alkoh. Lsg., so erhält man 5-Methylamino-2,4,6-trinitro-*m*-xylol, F. 165°, aus dem mit HNO₃ das bei 181° schm. 5-Methylnitramino-2,4,6-trinitro-*m*-xylol entsteht.

Nachdem damit die Konstitution des 5-Brom-4-amino-*m*-xylols bewiesen war, hat Vf. 2 g dieser Verb. mit 2 g symm. *m*-Xylidin in 20 ccm A. 3 Stdn. im Rohr auf 150—160° erhitzt. Es entstand 3',6',3,6'-Tetramethyl-2,4,6-trinitrodiphenylamin, C₁₆H₁₄O₆N₄, goldgelbe, in A. wl. Krystalle, F. 209°, die sich mit HNO₃-H₂SO₄ leicht zu symm. Hexanitrodicäxylamin, C₁₆H₁₂O₁₂N₇, nitrieren lassen, aus Eg. sehr schöne, gelbe Krystalle, F. 222°, aus Chlf. schimmernde Krystalle, die an der Luft matt werden und 1 Mol. Chlf. verlieren, mit dem sie kristallisiert sind:



(Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 373—75. Jan. Amserdam.)

LEIMBACH.

Eug. Bamberger u. Leo Rudolf, Über den Einfluß gewisser Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Aminoxyden. Die Oxydation der tertiären Arylamine zu Aminoxyden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 352; C. 99. II. 291) kann durch gewisse Substituenten verzögert oder völlig verhindert werden. Zur Aufklärung dieser „antireaktiven Substituentenwrkg.“ werden mehrere tertiäre Arylamine mit Sulfomonopersäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1082; C. 1902. I. 915) oxydiert. Die Verss. ergeben, daß die Oxydierbarkeit einer Dimethylaminogruppe durch zwei o-ständige CH₃ aufgehoben, durch 1 CH₃ stark herabgesetzt wird. Weiter-

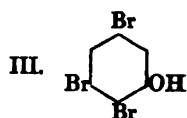
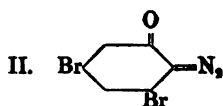
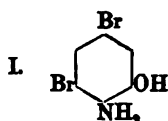
hin ist $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - leichter zu oxydieren als $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -. Außerdem ist aber die Menge des oxydierten Amins abhängig von der Konzentration des aktiven O, der Temperatur und der Zeit. — *Versuch I. Vergleichende Oxydation von Dimethylanilin (I.), Dimethyl-p-toluidin (II.), Dimethyl-o-toluidin (III.) und Diäthylanilin.* Je 10 g Base werden mit 1,5 Atomen Sauerstoff (neutrale Lsg. von Monosulfopersäure, 1 ccm = 0,0092 g aktiver O) $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 0° stehen gelassen, dann mit überschüssiger 33%ig. NaOH versetzt u. $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt: I., II. waren klar, III., IV. enthielten unveränderte Base als Öl. Nach dem Ausäthern u. Verjagen des Ä. ergab I. 0,15, II. 0,15, III. 3,6, IV. 3,2 g Rückstand, der fast ganz in verd. HCl l. war, also hauptsächlich unveränderte Base war. Die alkal. Lösungen wurden 2 Stdn. mit je 50 g Zinkstaub unter Rückfluß gekocht u. die zurückgebildeten Basen isoliert. Man erhielt aus I. 9,8, II. 9,8, III. 6,4, IV. 6,3 g. Die Aminoxyde können auch als Pikrate isoliert werden. — *Versuch II.* Dimethylanilin (I.), Dimethyl-o-toluidin (II.), Dimethyl-p-toluidin (III.), Diäthylanilin (IV.), Diäthyl-o-toluidin (V.), Diäthyl-p-toluidin (VI.). Die verwendete Lsg. von Monopersulfosäure enthielt in 1 ccm 0,0073 g O und war schwach sauer. Die Basen lösen sich in der Reihenfolge I. (grasgrün, beim Stehen hellgelb, fast farblos); III. (hellgelb—fast farblos); II. (grünlichgelb—hell rotbraun); IV. (rotbraun—hell bräunlichgelb); VI. (hellgelb—fast farblos); V. (gelbgrün—hell rotbraun). Nach $1\frac{1}{4}$ Stdn. wird 33%ige NaOH hinzugefügt und nach weiteren 2 Stdn. ausgeäthert; es werden folgende Rückstände erhalten: I. 0,05, II. 6,5, III. 0,4, IV. 6,5, V. 9, VI. 6,3 g. Nach der Reduktion mit Zinkstaub erhält man: I. 9,4, II. 2,9, III. 9,3, IV. 2,8, V. 0,4, VI. 3,1 g. Besonders bemerkenswert ist V. — *Versuch III.* Diäthyl-o-toluidin (I.), Diäthyl-p-toluidin (II.). Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. wurde alkal. gemacht u. nach weiteren 2 Stdn. ausgeäthert: I. 8,9, II. 5,9 g Rückstand, in dem nur wenig nichtbasische Substanz enthalten war. Ätherextrakt nach der Zinkstaubreduktion: I. 0,2, II. 3,2 g.

Dimethylmesidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die Darst. aus Mesidin erfolgt durch langsames (15 Min.) Eintropfen von 53 g der Base in 125 g Methylsulfat von 150°; man erhält diese Temperatur 20 Min. lang, macht unter Eiskühlung alkal. u. äthert aus. Es muß bis zur vollständigen Zers. des Methylsulfats mit NaOH behandelt werden. Das gewonnene Gemisch von Mono- u. Dimethylmesidin wird 2 Stunden lang mit 70 g Essigsäureanhydrid stehen gelassen; dann wird der Überschuß des Anhydrids durch k. W. zers., das Ganze alkal. gemacht und ausgeäthert. Dem Ä. wird mittels verd. HCl das Dimethylmesidin entzogen, das aus dem Chlorhydrat frei gemacht wird. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$: leicht bewegliches Öl vom Kp_{11} , 93,5—94°; Kp_{116} , 213,3 bis 213,5°; D^{20}_{40} , 0,905. Aus dem Ä. wird das *Acetmonomethylmesidin* isoliert; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3) = \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$; Prismen, F. 51—51,5°; Kp_{15} , 150—150,5°; ll. in den gewöhnlichen Solvenzien. Sulfomonopersäure reagiert nicht mit Dimethylmesidin. — *o-m-Dimethylxylylidin* (Darst. nach ULLMANN, LIEBIGS Ann. 327. 104; C. 1903. I. 1213) bildet ebenfalls kein Aminoxyd. Es ist ein farbloses Öl, Kp_{116} , 192,5 bis 192,8°; Kp_{11} , 76,8—77,2°; D^{20}_{40} , 0,912. Es reagiert mit salpetriger Säure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4285—93. 29/12. [14/11.] 1906. Zürich. Anal.-chem. Lab. d. Polytechn.)

FRANZ.

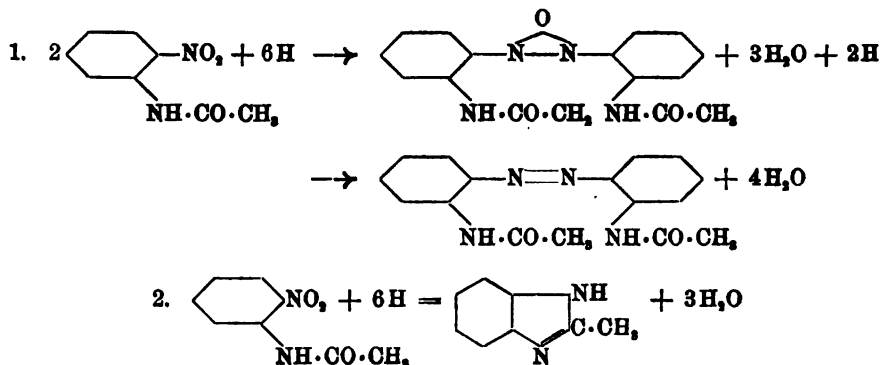
E. Bamberger u. E. Kraus, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Tribromdiazobenzol*. Kurze Wiedergabe der Publikation in der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 24. 257 (vgl. ORTON, Chem. News 87. 13; C. 1903. I. 393; Proceedings Chem. Soc. 18. 252; C. 1903. I. 401; J. Chem. Soc. London 83. 796; 87. 99; C. 1903. II. 425; 1906. I. 1010; HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2075; C. 1903. II. 358). Die Zugehörigkeit des Dibromdiazophenols (Dibromchinondiazide) zur o-Reihe wird durch Reduktion zu einem Dibromaminophenol bewiesen, das mit dem Verseifungsprod. des durch Bromieren von

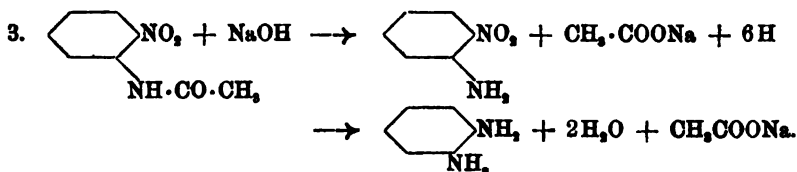
o-Phenetidin erhaltenen Dibromphenetidins (MÖHLAU, OEHMICHE, J. f. pr. Chem. [2] 24. 479) identisch ist.



3,5-Dibrom-2-aminophenol, $C_6H_3Br_2(NH_2)(OH)$ = I., entsteht durch Einw. von k. wss. NaOH auf 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumnitrat u. Reduktion des entstandenen Dibromchinondiasids mit $SnCl_2$ u. HCl in Eg.; farblose Nadeln (aus Lg.), F. 145°; wl. in k., ll. in sd. Lg. und W., ll. in Alkalien, wl. in HCl. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ erst violett, dann braunrot unter Abscheidung dunkler Flocken. Das HCl-Salz bildet glasglänzende Nadeln, schm. bei 190° noch nicht; wl. in W. und verd. HCl. — Aus *Dibrom-*o*-phenetidins*, das vorteilhaft durch Umkrystallisieren aus PAe. mit Tierkohle gereinigt wird, läßt sich Dibromaminophenol durch Verseifen mit $AlCl_3$ darstellen. Durch Diazotieren der salzsaur. Lsg. erhält man *3,5-Dibrom-1-quinon-2-diazid*, $C_6H_3ON_3Br_2$ = II.; orangegelbe, glasglänzende Prismen (aus Ä.) oder bräunlichgelbe Nadeln (aus Lg.), F. 130° unter Aufschäumen; ist sehr lichtempfindlich und kuppelt mit Phenolen und Aminen. — Mit HBr und Cu-Pulver liefert es *2,3,5-Tribromphenol*, $C_6H_3Br_3O$ = III.; Nadeln oder Tafeln (aus A., bezw. Lg.), F. 91,5–92,5°; sl. in A., Ä., Aceton, sd. Lg., swl. in W.; ist leicht flüchtig mit Wasserdampf u. riecht kresolartig; sl. in Alkalien. Die alkoh.-wss. Lsg. wird mit $FeCl_3$ bräunlichviolett. Die wss. Lsg. gibt mit Bromwasser einen krystallinischen Nd., wahrscheinlich *2,3,4,5-Tetrabromphenol*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4248–52. 29/12. [14/11.] 1906. Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

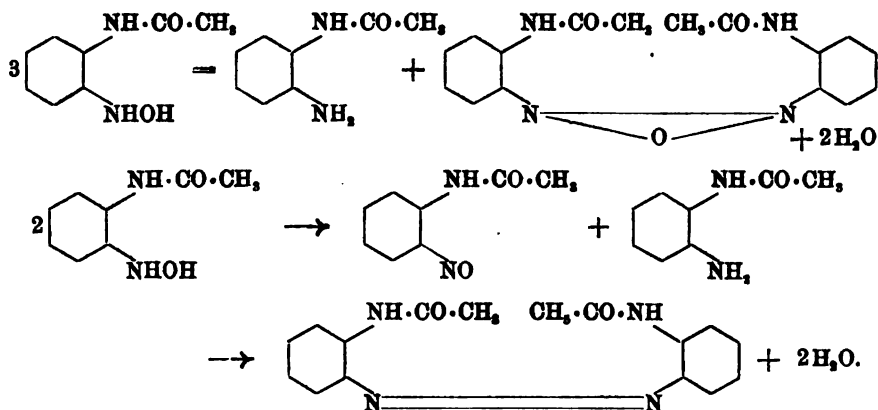
K. Brand u. Ed. Stohr, *Die elektrochemische Reduktion des *o*-Nitroacetanilids*. *o*- u. *p*-Nitranilin gehen ebenso wie *o*- u. *p*-Nitrophenol bei kathodischer Reduktion auch in alkal. Lsg. in die entsprechenden Amine über, nach ELBS, weil sie die entstehenden Zwischenprodd., die Nitroso-, bezw. Hydroxylaminoverbb., in Chinon-abkömmlinge umwandeln, welche zur Azoxybildung nicht befähigt sind, wohl aber stark kathodisch depolarisierend wirken. Legt man das H-Atom fest, im Nitranilin durch Acetylieren, so erhält man bei alkal. Reduktion, wie für die Phenoläther und *p*-Nitracetanilid bereits nachgewiesen ist, die normalen Reduktionsprodd., die Azoxy-, Azo- u. Hydrazoverbb. Vff. reduzieren das *o*-Nitracetanilid kathodisch. Die Vorgänge bei der Reduktion werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben:





Bei der Reduktion in kalter, alkal. Lsg. (Kathode: ein ELBSches Nickel-drahtnetz; Kathodenflüssigkeit: 20 g o-Nitracetanilid, 5 g Na-Acetat, 180 ccm A., 50 ccm W., 80 ccm Essigester; Kathodenstromdichte 2—3 Amp. pro qdem) entsteht mit 25% Ausbeute o-Asoacetanilid (Gleichung 1.), gelbe Nadeln, F. 271°, aus dem durch Kochen mit alkoh. Kali leicht o-Asoanilin, in roten, metallischglänzenden Blättchen, F. 134°, gewonnen wird. In der Mutterlauge fanden sich außer unverändertem o-Nitracetanilid auch o-Nitranilin u. o-Phenylendiamin (Gleichung 3.), sowie geringe Mengen μ -Methylbensimidazol (Gleichung 2.). Bei der Reduktion in h. stark saurer Lsg. (Kathode: Nickeldrahtnetz; Anode: Bleistreifen; Kathodenfl.: h. Lsg. von 10 g o-Nitracetanilid, 10 g Na-Acetat u. 0,5 g Zinnchlorür in 130 ccm 80%ig. Essigsäure; Anodenfl.: verd. H_2SO_4) entstand mit 30% Ausbeute μ -Methylbensimidazol, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigte Krystalle, F. 175°, ll. in verd. Säuren und verd. NaOH. Nebenprodd.: o-Nitranilin und o-Phenylendiamin. Bei Verwendung von verd. HCl entstand in der Hauptsache o-Phenylendiamin und bis zu 10% des angewendeten o-Nitracetanilids o-Asoacetanilid.

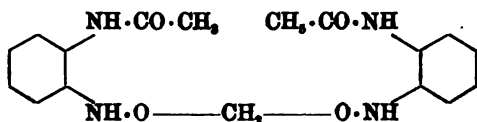
Die Reduktion in fast neutraler Lsg. bei einer Kathodenstromdichte von 5 Amp. pro qdcm bei guter Kühlung und Durchmischung der Kathodenfl. (10 g o-Nitracetanilid, 10 g Na-Acetat, 5 g Eg. und 200 ccm 50–60%ig. A.) führte zur B. von etwa 10% o-Azoxy- und o-Azoacetanilid, die abfiltriert werden können, vor allem aber von o-Hydroxylaminoacetanilid, das in Lsg. blieb. Aus der o-Hydroxylaminoacetanilidslg. scheidet sich nach längerer Zeit o-Azoacetanilid ab. Mit NaOH entsteht sehr viel rascher die Azoverb. und nebenher etwas o-Azoxyacetanilid, μ -Methylbensimidazol und o-Nitramilin nach folgendem Gleichungen:



Zur Darst. von *o*-Nitrosoacetanilid, $C_8H_7N_2O_3$, wurde das *o*-Hydroxylaminoacetanilid mit Cu-Sulfat oder Fe-Chlorid in Ggw. von Na-Acetat oxydiert u. das Oxydationsprod. mit Ä. extrahiert u. mittels Ä. auch von dem mitgebildeten *o*-Acetoxyacetanilid getrennt. Ausbeute 30–50%. Derbe Nadeln u. Prismen, auch Blättchen, F. 105–106°, l. in den üblichen organischen Mitteln. Beim Kochen mit verd. A. verwandelt es sich in *o*-Acetoxyacetanilid, desgleichen auch bei kalter Behandlung.

mit verd. Säuren und Alkalien. Mit äquivalenten Mengen *o*-Hydroxylaminoacetanilidlag. zusammengebracht und mit NaOH versetzt, entstehen aus *o*-Nitrosoacetanilid braungelbe Krystalle von *o*-Asocyacetanilid, aus h. A. braunorangelbe, tafelförmige Blättchen, seltener Nadeln, F. 185°, zu einem gelbgrünen Pulver zerreiblich. Mit mäßig konz. alkoh. HCl erwärmt, entsteht daraus *salssaurer o*-Asocyanilin, $C_{11}H_{11}N_4O + 2HCl$, graugelbe Blättchen, F. unscharf 220°, und daraus wieder mit NaOH das freie *o*-Asocyanilin, $C_{11}H_{11}N_4O$, aus h. A. rote Nadeln, F. 115°. In Pyridin benzoyliert liefert *o*-Asocyanilin das bei 193° schm. *o*-Asocyanbensimid.

Bei Zusatz von 40%ig. Formaldehydlag. im Überschuß zu der roten *o*-Hydroxylaminoacetanilidlag, entstehen *gelbe Nadeln*, unl. in fast allen organischen Mitteln, die nach Auskochen mit Bzl. zur Entfernung des von der früheren Rk. noch gegenwärtigen *o*-Asoxy- u. *o*-Asocetanilids scharf bei 144° unter Gasentw. und B. einer tief dunkelroten Fl. schm. und die



Zus. $C_{17}H_{20}N_4O_4$ haben. Für die Konstitution des Körpers gibt Vf. nebenstehendes Bild. — Leitet man durch die Reduktionsfl., wie sie oben zur Gewinnung der *o*-Hydroxylaminoacetanilidlag. gebraucht worden ist, die doppelte Strommenge und fügt dann unter kräftigem Umrühren 1 Mol. Benzaldehyd hinzu, so entsteht *Benzyliden-o-aminoacetanilid*, $C_{15}H_{14}N_2O = CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, aus h. A. goldgelbe, glänzende Blättchen, F. 125°, ll. in h. A. u. Bzl., unl. in Ä. Beim Erhitzen mit verd. Säuren entsteht Benzaldehyd und μ -Methylbensimidazol, F. 175°.

Wie Vf. in einem Nachtrag mitteilen, sind noch zwei weitere *o*-Nitrosoanilinderivate bekannt, nämlich Nitroso-*m*-phenylendiamin u. -*m*-toluylendiamin (TAUBER u. WALDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2116; C. 1900. II. 433 u. DRP. 123 375, C. 1901. II. 670; vgl. auch BERTELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2276; C. 1904. II. 433). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4058—68. 8/12. [Okt.] 1906; 40. 384. 26/1. 1907. [14/12. 1906.] Gießen.)

LEIMBACH.

O. Hinsberg, *Notiz über Umsetzungen des Dinitrophenylrhodanids*. Dinitrophenylrhodanid (F. 139°) gibt bei gelindem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad nicht ein Dinitrophenylmercaptan vom F. 195° (AUSTEN, SMITH, Amer. Chem. J. 8. 90) — diese Verb. (BEILSTEIN, III. Aufl., 2. Bd. 794) existiert nicht —, sondern wenig 2,4-Dinitrophenylmercaptan (schwach gelbe Nadelchen) und hauptsächlich 2',4'-Tetranitrodiphenyldisulfid. Das Rhodanid wird zuerst normalerweise zu CO_2 , NH_3 und Mercaptan verseift, letzteres wird durch die konz. H_2SO_4 zum größten Teil oxydiert, wobei SO_2 und Tetranitrodiphenyldisulfid entstehen; eine einheitliche Verb. vom F. 195° konnte Vf. nicht erhalten, ebensowenig ein Tetranitrodiphenylsulfid vom F. 245° beim Erwärmen von Dinitrophenylrhodanid mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4331—32. 29/12. [3/12.] 1906. Freiburg i/Br.)

BLOCH.

P. Pierron, *Aromatische Asocyanamine*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1906. II. 1054.) Nachzutragen ist folgendes: *Benzoylderivat des Benzolaso-p-phenylcyanamins*, harte, orangerote Prismen, F. 191°. — Das *Benzolaso-m-tolylcyanamin* besitzt eine ausgesprochene Neigung zur Polymerisation; nach einigem Erhitzen auf 100° ist der F. auf 125° gestiegen. *Harnstoff*, $C_4H_4ON_2$, glanzlose Nadeln, F. 186°, unl. in W., wl. in Bzl., Chlf. und Ä., sl. in A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1114—21. 20/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

L. Rotinians u. T. Rotaraki, *Thermische Untersuchungen einer anisotropen*

Flüssigkeit. Unter anisotropen Fl. verstehen Vf., nach dem Vorschlage von VIOLA und RIECKE, die sog. „flüssigen Krystalle“. Es ist noch unentschieden, ob dieselben einheitliche Stoffe oder Gemenge darstellen. Vf. hatten früher nachgewiesen (Ann. der Physik [4] 17. 185; C. 1906. II. 130), daß p-Azoxyphenetol einfach eine Emulsion darstellt. Nun behaupten sie dasselbe auch von dem Anisolazoxyphenetol, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, welcher in dem Temperaturintervall von 88–140° in

fl. Krystallen auftreten soll. Diese Behauptung stützt sich einerseits auf die Tatsache, daß bis jetzt noch keine gemischten Azoxyverb. dargestellt wurden, andererseits auf der Unters. des thermischen Verhaltens der Gemische von Azoxyanisol mit Azoxyphenetol. Als Ergebnis dieser Unters. führen Vf. das in Fig. 11 wiedergegebene Erstarrungsdiagramm an, in welchem AB—die Klärungsgrenze der trüben Schmelzen, CFD—die Erstarrungskurve der Gemische beim stetigen Durchmischen desselben, CGD—dieselbe Erstarrungskurve ohne Durchmischen und schließlich EG—eine eutektische Linie bedeuten. Das Feld ABDFC soll das Existenzgebiet der sogen. fl. Krystalle darstellen. Nun wird aber das Auftreten der Trübung in den Schmelzen vom Pyrometer nicht vermerkt, d. h. der Übergang der isotropen Fl. in die anisotrope findet ohne meßbare Wärmetönung statt, kann also mit einem Schmelzprozeß nicht verglichen werden. Da auch die Erstarrungskurve CFD keine Anhaltspunkte für das Zustandekommen einer Doppelverb. bei 50 Mol.-% bietet, so kann Anisolazoxyphenetol kein chemisches Individuum darstellen. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38. 782–89. 12/11. 1906. Petersburg. Polytechn. Inst.)

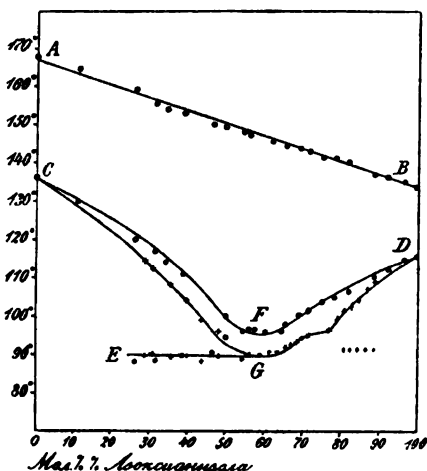


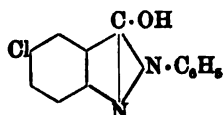
Fig. 11.

Parrain, Über das Propylguajacol. Vorläufige Mitteilung. Vf. hat aus dem schweren Holzkreosotöl ein neues Phenol, das Propylguajacol, in der Weise isoliert, daß er zunächst die neutralen Bestandteile entfernte und darauf durch Strontianmilch die Monophenole, deren Strontianverb. l. ist, von den Methyläthern der Diphenole, die eine swl. oder unl. Strontianverb. bilden, trennte. Die Fraktionierung der letzteren lieferte neben Kreosol und Homokreosol beträchtliche Mengen von Propylguajacol-1,3,4, farblose, nach Nelken riechende Fl., Kp. 246°, D²⁰ 1,060, D¹⁵ 1,049. Benzoat, F. 72°. Carbonat, Nadeln, F. 66°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1098–99. 20/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

P. Freundler, Über die orthosubstituierten Azosäuren und über ihre Umwandlung in O-Oxyindazylderivate. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1153; C. 1906. II. 127.) Der Übergang der Azosäuren in O-Oxyindazylderivate ist nur für die o-carboxylierten Azokörper charakteristisch; die m- und p-Isomeren bilden bei der Einw. von PCl_5 die korrespondierenden Säurechloride. Bensolazo-m-benzoesäure,

F. 170—171°, aus Nitrosobenzol und m-Aminobenzoessäureester; *Methylester*, F. 58°; *Amid*, F. 198—199°. — Um die Stellung des Chloratoms im Chloroxyindazol (l. c.) aufzuklären, stellte Vf. das Oxydationsprod. desselben auf synthetischem Wege her und identifizierte es dadurch mit *Chlor-4-benzolazo-o-benzoesäure*. Ausgehend vom Acetylanthranilsäuremethylester unterwarf Vf. diesen in h., essigsaurer Lsg. der Einw. von Natriumhypochlorit, verseifte den entstandenen *Chloracetylanthranilsäuremethylester*, F. 127°, durch konz., sd. HCl, esterifizierte die *1,2,5-Chloranthranilsäure*, F. 211—212°, mit Holzgeist und HCl und kondensierte den *Chloranthranilsäuremethylester*, F. 69°, Kp₇₆₀ 168—170°, mit Nitrosobenzol. Das Verseifungsprod. des so gewonnenen Chlorbenzolazobenzoessäuremethylesters erwies sich als identisch mit dem Oxydationsprod. des Chloroxyindazols. Das *Chloroxy-3-phenylindazol* vom

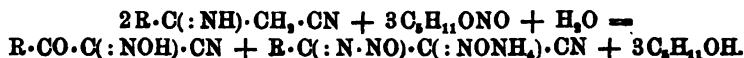


F. 266° besitzt daher die nebenstehende Konstitution. — Die Chlor-4-benzolazobenzoessäure geht ihrerseits bei der Behandlung mit PCl₅ in ein *Dichloroxyindazol* vom F. 186 bis 187° über, dessen zweites Chloratom wahrscheinlich die Stellung 6 einnimmt.

Die O-Oxyindazyl-derivate entstehen ferner durch alkal. Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols, durch Erhitzen von o-Hydrazo- und o-Azobenzoessäure (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 54; C. 1906. II. 611) und durch Einw. von Essigsäure auf o-Azoxylbenzaldehyd (BAMBERGER). Durch Verseifung des Benzolazo-o-benzacetals mit verd. H₂SO₄ erhält man nach FREUNDLER und DE LABORDEBIE das Phenylxyindazol selbst, Nadeln, F. 216—217°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 909—11. [3/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

P. Gaubert, *Über Ätzfiguren*. Je nach dem Lösungsmittel nehmen bei der *Phthalsäure* die Ätzfiguren verschiedene Gestalt an. Mit A. sind sie parallel der Kante (010) (011), mit W. parallel (214) (010) verlängert. Die Mischung beider Ätzmittel bewirkt elliptischen Umriß der Ätzfiguren. Der Prozeß verläuft also entsprechend wie das Wachstum der Krystalle, bei dem sich manche Flächen krümmen, wenn der A.-Gehalt geringer wird. Die Entstehung krummer Flächen dürfte allgemein durch Änderung der Zus. des umgebenden Mittels bedingt sein. Bei Krystallen, die zonenweise künstlich gefärbt und farblos sind, werden die farblosen Partien leichter geätzt als die gefärbten. Von gefärbten Krystallen wurden die mit Methylviolett am schwersten, die mit Malachitgrün leichter und die mit Methylblau gefärbten am leichtesten angeätzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1171 bis 1172. [24/12. 1906*].) HAZARD.

J. Lublin, *Dinitrile und Amylnitril*. Es war schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3467; C. 1904. II. 1304) gezeigt worden, daß sich einige *Dinitrile* vom Typus R·C(:NH)CH₂·CN mit Amylnitril nach der Gleichung umsetzen:

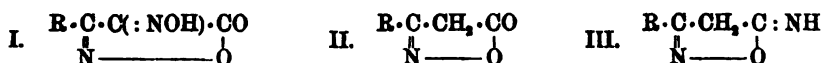


So gibt p-Toluacetodinitril α -Isonitroso- β -nitrosamino-p-tolylpropionitril als Ammoniumsalz neben dem *Isonitroso-p-tolylacetonitril*; analoge Prodd. entstehen aus *Bensoacetodinitril* und *Diacetonitril*. Die Konstitution der als NH₄-Salze entstehenden Verbb. folgt aus ihrer Umwandlung bei gelinder Einw. von Säure in die als Nebenprodd. entstehenden *Isonitrosoverbb.*, mit denen sie also R· und ·CN gemeinsam enthalten müssen; da letztere aber auch aus den Nitrilen der β -Ketonsäuren darstellbar sind, so ist ihre Konstitution sicher gestellt. Daß bei der Umwandlung die Nitrosamingruppe so leicht abgespalten wird, hängt wohl damit zusammen, daß die zugrunde liegende NH-Gruppe sehr leicht durch O ersetzt wird, was auf den

schwach basischen Charakter der Dinitrile zurücksufführen sein wird. Die Natur als NH_4 -Salz ist früher nachgewiesen worden. Jetzt sind noch Ag-, K-, Na- und Ba-Salze dargestellt worden, welche vollkommen farblos sind, während sonst Isonitrosoverb. gefärbte, Dioxime, aber farblose Salze bilden; die Säure dieser Salze ist nur einbasisch und nicht darstellbar. Nach dieser Auffassung der NH_4 -Verb. ist anzunehmen, daß Dinitrile vom Typus $\text{R} \cdot \text{C}(:\text{NH})\text{CH}(\text{R}')\text{CN}$ jedenfalls nicht in derselben Weise reagieren würden: Verss. mit *p*-Tolupropiondinitril u. Propioacetodinitril zeigen, daß überhaupt keine Reaktion mit Nitrit eintritt, womit für das Propioacetodinitril die von E. v. MEYER als wahrscheinliche angegebene Formel $\text{CH}_3\text{C}(:\text{NH})\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$ eine neue Stütze erhält.

Aber auch nicht alle Verb., welche die Gruppe $-\text{C}(:\text{NH})\cdot\text{CH}_3$ enthalten, bilden entsprechende NH_4 -Salze, sondern nur diejenigen, deren NH -Gruppe leicht ersetzbar ist, beispielsweise schon beim Zusammentreffen des HCl -Salzes mit W. Es scheinen hier Parallelen zwischen den Dinitrilen und einigen NH_4 -Derivaten der β -Diketone und β -Ketonsäureester zu bestehen. So liefert Aminoacetylaceton (RIFFERT, Dissertation, S. 52, Heidelberg 1901) mit Äthylinitrit einen Körper $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$, der sehr wohl ein NH_4 -Salz sein kann, während Aminobenzoylaceton, dessen HCl -Salz in k. W. beständig ist, keinen ähnlichen Körper bildet. In alle diejenigen Verb., welche aus diesem Grunde keine NH_4 -Salze bilden, tritt bei der Einw. von Amylnitrit auch keine Nitroso- oder Isonitroso-Gruppe, und auffallenderweise geben nun auch die Dinitrile mit der Gruppe $-\text{C}(:\text{NH})\text{CH}(\text{R}')\cdot\text{CN}$ keine Nitrosamine, so daß man zu dem Schluß gedrängt wird, daß nur die gleichzeitige B. von Nitrosamin- und Isonitrogruppe möglich sei.

Die gleichzeitig entstehenden Oxime, $\text{R} \cdot \text{COC}(:\text{NOH})\cdot\text{CN}$, geben mit Hydroxylamin Isonitrosoisoxazolone (I), deren Stammverb. (II.) von E. v. MEYER (J. f. pr. Ch. [2] 52. 109; C. 95. II. 526) aus Dinitrilen u. Hydroxylamin dargestellt wurden,

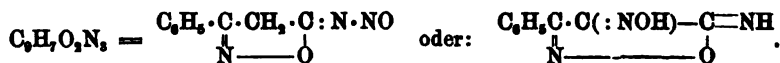


wobei dem als Zwischenprod. gebildeten Isoxazolonomid (III.) mittels Säure NH_4 entzogen werden muß. Der Übergang dieser Oxime in Isoxazolonomide hängt aber von der Natur des R ab: bei $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ tritt diese Rk. ein, nicht aber bei $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. Demnach war zu erwarten, daß $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COC}(:\text{NOH})\text{CN}$ ebenfalls ohne Ringschluß mit NH_4OH reagieren würde, was aber nicht der Fall ist, das Isonitrosoisoxazonon gebildet wird. Die Nachprüfung der Eigenschaften des *p*-Toluoacetoneitroxime, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, ergab dann auch die Möglichkeit der Umwandlung in das Imid (cf. PROBST, Dissertation, 1894, Leipzig) (s. nachf. Ref.). $\text{R} = \text{CH}_3$ nimmt eine Mittelstellung ein, da gleichzeitig Oxim und Imid entstehen. Dieser Einfluß der R. auf das Verhalten der Oximgruppe wird kaum nach HANTZSCH durch verschieden starke Anziehung des $-\text{OH}$ (Synstellung) erklärt werden können, da dann gerade die CH_3 -Verb. sehr labil, die C_6H_5 -Verb. aber stabil sein müßte. — Schließlich wird noch das $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COC}(:\text{NOH})\text{CN}$ auf sein Verhalten gegen NH_4OH untersucht, mit welchem es, in Analogie mit Benzoylacetonitril, Isoxazolonomid bilden sollte; die eintretende Oximgruppe reagiert indessen nicht mit dem der CN -Gruppe; die entstandene Verb. ist vielleicht das Dioxim.

Experimentelles. Darst. und Eigenschaften des NH_4 -Salzes des α -Isonitroso- β -nitrosoamino-*p*-tolupropionitrils, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4$, sind bereits früher (s. oben) beschrieben worden. Beim Kochen mit KOH oder NaOH entstehen weiße Alkalisalze. $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4$ ist eine weiße, flockige Masse, fast unl. in W., wird durch Säuren wie das NH_4 -Salz zers. und gibt beim Behandeln mit CH_3J keine faßbare Methylverb. $\text{Ba} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_2$ entsteht als Nd. und kristallisiert aus h. W. in

weißen Blättern; es ist swl. in k., swl. in h. W. und verpufft beim Erhitzen. — Das als Nebenprod. entstehende *Isonitroso-p-toluylacetonitril*, $C_{10}H_9O_3N_3$, ebenfalls schon früher beschrieben, gibt mit Fe oder $FeSO_4$ in Ä. l. Blaufärbung, löst sich in Alkalien unter Gelbfärbung, kann in Ä. durch trockenes NH_3 nicht in das NH_4 -Salz zurückverwandelt werden, ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig und gibt mit $AgNO_3$ einen roten Nd. In verd. alkoh. Lösung bildet das Oxim mit $NH_4OH \cdot HCl$ im Überschuß nach 2 Monate langem Stehen *Isonitroso-p-tolylisoxasolon*, $C_{10}H_9O_3N_3$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 135,5° (unter Braunfärbung), wl. in W. Die Substanz gibt mit NaOH eine vorübergehende, mit Na_2CO_3 beständige Rotfärbung. Säuert man nach dem Verschwinden der roten Farbe bei der Einw. von NaOH mit HNO_3 an, extrahiert mit Ä. u. läßt eindunsten, so erhält nicht man näher untersuchte Nadeln vom F. 95° (unter Zers.). — Erfolgt die Einw. von NH_4OH in Ggw. von $\frac{1}{2} Na_2CO_3$, so bilden sich Krystalle vom F. 172° (aus W. + A.). $C_{10}H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot CN$ (?); unl. in W. u. Ä., swl. in A. $FeCl_3$ erzeugt Rotfärbung; NH_3 läßt sich nicht nachweisen; NaOH ruft erst beim Kochen eine intensive, beständige Rotfärbung hervor, welche beim Ansäuern in Gelb übergeht. Ein Überschuß von NH_4OH unter denselben Bedingungen führt zu Krystallen vom F. 101–102° (unter Zers.), $C_{10}H_9O_3N_3 = C_{10}H_9O_3N_3 + 2H_2O$ (?), welche aus wenig sd. A. mit w. W. rein erhalten werden; wird beim Kochen mit W. zers. und verhält sich ähnlich dem Körper, F. 172°. Die äth. Leg. der Substanz gibt mit Amylnitrit oder HCl Blaufärbung, welche im letzteren Falle unbeständig ist; außerdem bildet sich Chlorhydrat. Im ersten Fall erhält man beim Verdunsten des Ä. gelbgrüne Blätter vom F. ca. 142° (aus A.). Vielleicht entsteht dieser Körper auch beim Schmelzen der Verb. vom F. 101°. Ein Teil der Substanz vom F. 101–102° hatte sich nach 6 Monaten im Exsiccator in einen Körper vom F. 170,5–171° umgewandelt, der dem eben erwähnten (172°) sehr ähnlich ist, so daß letzterer vielleicht aus jenen entstanden war.

Analog der p-Tolylverb. entsteht das NH_4 -Salz des α -*Isonitroso- β -nitrosaminophenylpropionitrils*, $NH_4 \cdot C_9H_7O_3N_4$, das auch genau dieselben Eigenschaften zeigt. Ganz entsprechend verhält sich auch das Oxim, das mit $NH_4OH \cdot HCl$ *Phenylisoxasolon* gibt. — Das Nebenprod. des α -*Isonitroso- β -nitrosaminobutyronitrils* (NH_4 -Salz), $NH_4 \cdot C_8H_7O_3N_4$, konnte nicht isoliert werden. — Die von PROBST dargestellten Oxime, $R \cdot C(OH)CH(R) \cdot CN$, geben in äth. Leg. mit trockenem HCl Chlorhydrate, die beim Erwärmen mit NaOH NH_3 abspalten, so daß sie wohl in Isoxazonimide umgewandelt waren. Das Chlorhydrat der p-Tolylverb. gibt in Ä. mit Amylnitrit Blaufärbung; beim Eindunsten des Ä. bleibt eine Substanz vom F. ca. 205°. Das Oxim aus Diacetonitril schm. bei 105–108°. — Aus dem Chlorhydrat des *Phenylisoxasolonimide* spaltet NaOH NH_3 ab. In Ä. erhält man mit Amylnitrit eine zersetzliche blaue Substanz; behandelt man vor dem Verdunsten des Ä. mit verd. NaOH und neutralisiert wieder, so fällt ein roter Körper aus, der nach dem Auflösen in A. und Fällern mit W. eine schwach rote Substanz vom F. 63° (unter Zers.) darstellt, in Ä. blaugrün l. ist und beim Verdampfen des Ä. zers. wird. Es ist vielleicht:



(J. f. pr. Chem. [2] 74. 499–531. 21/12. 1906. Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.)
FRANK

Ernst von Meyer, *Dinitrile und Amylnitrit*. LUBLIN (s. vorst. Ref.) hatte im Gegensatz zu PROBST das aus Toluacetonitril und NH_4OH dargestellte Oxim in

das Isoxazoliumid durch Behandeln mit trockenem HCl in $\bar{\text{A}}$. umgewandelt. Vf. hat nun die Angaben PROBSTS nachgeprüft u. dieselben bestätigt gefunden. Also muß der Verlauf der Zers. verschieden sein, je nachdem man das Oxim mit alkoh. HCl oder wie LUBLIN behandelt. Die Angaben von BURNS über das Oxim aus Diacetonitril werden ebenfalls als richtig befunden, während LUBLIN dem F. des Oxims ca. 10° höher angibt. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 532. 21/12. 1906. Dresden. Techn. Hochsch.)

FRANZ.

P. Gehmo, Über Halogenderivate des p-Aminodiphenyls und der p'-Amino-p-diphenyloxaminsäure. *p-Amino-p'-chloridiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl}$. Darst. Die Diazogruppe im p-Amino-p-diazodiphenylchlorid, das man nach E. TAUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2037; C. 94. II. 759) bei der Kombination von 1 Mol. Benzidin mit 1 Mol. Tetrazoverb. aus Benzidin in salzsaurer Lsg. erhält, hat Vf. nach SANDMEYER durch Cl ersetzt und auf diese Weise erst die salzsäure, dann die freie Base in einer Ausbeute von 15 g aus 19 g Benzidin erhalten. Farblose Blättchen F. 134° (korr.), mit unregelmäßiger Begrenzung und mittelstarker Doppelbrechung. Auf der Blättchenebene senkrecht eine spitze, positive Biseatrix. Achsenwinkel in Luft $2s = \text{ca. } 80-90^\circ$. Ll. in Aceton und Eg., l. in w. A., $\bar{\text{A}}$, Bzl., swl. in HCl und H_2SO_4 , unl. in W. und Alkalien. Salzsäures Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl} \cdot \text{HCl}$, weiße Blättchen, swl. in W., wl. in A. Schwefelsäures Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, weiße, glänzende Blättchen, swl. in W., verd. H_2SO_4 und A. Acetylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. B. bei zwei-stündigem Kochen von 4 g Base mit 10 g Eg. und 5 g Essigsäureanhydrid, farblose Prismen, F. 245° (korr.), unl. in W., l. in verd. A. u. Essigsäure.

p-Amino-p'-bromdiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NBr}$. B. analog wie bei der entsprechenden Cl-Verb. Ausbeute 9–10 g reines p-Amino-p-bromdiphenyl, Nebenprodd. pp'-Dibromdiphenyl und p-Amino-p'-chloridiphenyl. Gelbe Blättchen, F. 145° (korr.) von fast denselben Eigenschaften wie die Cl-Verb. Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ scheint etwas stärker zu sein. Unl. in W., sl. in A., $\bar{\text{A}}$, Bzl. u. Aceton. Salzsäures Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NBr} \cdot \text{HCl}$, aus verd. HCl gelblichweiße Blättchen, wl. in W. u. A. Schwefelsäures Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NBr})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, gelblichweiße Blättchen, wl. in W. u. A., fast unl. in verd. H_2SO_4 . Acetylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, gelblichweiße Prismen, F. 247° (korr.), unl. in W., sl. in Essigsäure und A. — *p-Amino-p'-joddiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NJ}$. B. durch Umkochen der Lsg. des p-Amino-p'-diazodiphenylchlorids (s. o.) mit einer schwefelsäuren Lsg. von Kaliumjodid. Ausbeute 15 g p-Amino-p'-joddiphenyl aus 20 g Benzidin. Gelbe Blättchen, F. 166° , mit den gleichen optischen Eigenschaften wie die entsprechende Cl-Verb. Nur die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ sicher stärker, und der Achsenwinkel $2s$ etwas kleiner als dort. Salzsäures Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NJ} \cdot \text{HCl}$, gelblichweiße kleine Blättchen, unl. in Mineralsäuren, swl. in W. und A. Schwefelsäures Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NJ})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, noch schwerer als das HCl -Salz, l. in W., A. und verd. S. Acetylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NJ} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, aus 95% ig. A. umkrystallisiert, gelblichweiße, undeutliche Blättchen. F. 250° (korr.), unl. in W., l. in A., Bzl. u. Eg.

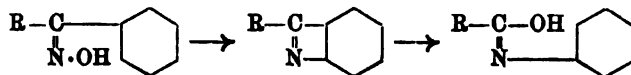
Benzidinoxaminsäure wurde nach D.R.P. 95060 (C. 98. I. 541) durch Kochen von 100 g Benzidin mit 200 g Oxalsäure und 1500 ccm W. dargestellt, mit HCl und NaNO_2 in langsamer Rk. bei Zimmertemperatur mit nahezu quantitativer Ausbeute zu p'-Diaso-p-diphenyloxaminsäure diasotiert, einem orangegelben, bei ca. 110° sich zersetzenden, in W., A. und $\bar{\text{A}}$. swl. Körper. Diese Diazoverb. wurde durch ein-stündiges Kochen mit W. in p'-Oxy-p-diphenyloxaminsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$, übergeführt, l. in w. Ammoniak, A. u. Bzl., swl. in Natron- und Kalilauge, unl. in W. Über 270° erhitzt, zersetzt sich die Substanz. Bei ihrer Verseifung mit 66% iger H_2SO_4 entsteht p-Amino-p'-Oxydiphenyl F. 273° (korr.). — p'-Chlor-p-diphenyloxaminsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4\text{Cl}$. B. aus 10 g p'-Diaso-p-diphenyloxaminsäure in verd. HCl suspendiert und 10% iger Cu_2Cl_2 -Lsg. nach ein-stündigem Kochen mit 8 g Ausbeute. Gelblieh-

weiße, breite Nadeln, die sich bei ungefähr 213° zersetzen, unl. in W., A. und Ä., ll. in w. verd. Ammoniak, wl. in den anderen Alkalien. Bei der Verseifung mit H_2SO_4 entsteht p'-Chlor-p-aminodiphenyl, F. 134° (korr.). *Ammoniumsals*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4$. B. beim Erkalten einer h. Lsg. in Ammoniak. Kleine, weiße Nadelchen, die sich bei ca. 247° zers.

p'-Brom-p-diphenylloxaminsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br}$. B. analog wie bei der entsprechenden Cl-Verb. nur mittels Cu-Bromtr. Ausbeute 7–8 g aus 10 g Diazoverb. Gelblichweiße, kleine Nadelaggregate, unl. in W., A. u. Ä., die sich bei ca. 240° zersetzen, ohne zu schm. Mit 60%iger H_2SO_4 entsteht *p'-Brom-p-aminodiphenyl*, F. 145° (korr.). *Ammoniumsals der S.* $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br}\cdot\text{NH}_4$. Gelblichweiße Nadelchen, die sich bei ca. 260° zersetzen, unl. in A. und Ä., swl. in W. *Natriumsals*, l. in W., aber durch den geringsten Überschuß NaOH wieder ausgefällt. — *p'-Jod-p-diphenylloxaminsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{J}$. B. aus derselben Diazoverb. wie die Cl-Verb. in verd. H_2SO_4 u. KJ-Lsg. nach einstündigem Sieden. Ausbeute 8 g aus 10 g Diazoverb. Kleine, gelblichweiße, kugelförmige Nadelaggregate, die sich bei ca. 280° , ohne zu schm., zersetzen, wl. in verd. Ammoniak und Bzl., unl. in W., A. und Ä. Mit 60%iger H_2SO_4 entsteht *p'-Jod-p-aminodiphenyl*, F. 166° (korr.). *Ammoniumsals der S.* $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{J}\cdot\text{NH}_4$, kleine, gelbliche Nadeln, die sich bei ca. 290° zersetzen, swl. in allen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4175–83. 8/12. [22/11.] 1906. Lab. f. chem. Technologie organischer Stoffe an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.) LEIMBACH.

A. Guyot und J. Catel, *Darstellung und Eigenschaften des o-Dibenzoylbenzols*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 137.) Nachzutragen ist folgendes. Das o-Dibenzoylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, kleine, weiße Krystalle aus Bzl. oder Ä., F. 146° , l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit blaß rosaroter, in der Hitze an Intensität zunehmender Farbe, bildet sich ferner durch Oxydation des o-Dibenzhydrylbenzols mittels $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eß-Lsg. — Das *Diphenylphthalasin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$, bildet mit Mineralsäuren u. Pikrinsäure gegen W. beständige, gut krystallisierende Salze. $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O})_2\text{PtCl}_4$, orangegelbe Blättchen, die ihr W. erst im Vakuum bei 150° verlieren und daher möglicherweise die Konstitution $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ besitzen. — Mit Hydroxylamin kondensiert sich das o-Dibenzoylbenzol zunächst zum *Monoxim*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$, weiße Krystalle, F. 150° , l. in den Alkalien, bei weiterer Einw. zu einem wenig beständigen *Dioxim*, welches beim Erhitzen nitrose Dämpfe entwickelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1135–40. 20/11. 1906. Nancy. Chem. Institut.) DÜSTERBEHN.

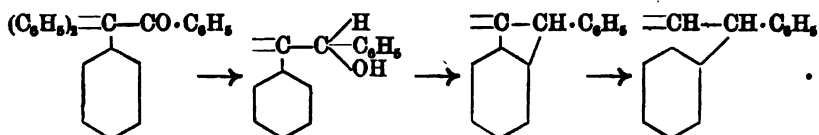
P. J. Montagne, *Über die intramolekularen Atomumlagerungen*. (4. Mitteilung.) *Intramolekulare Atomumlagerung bei den aromatischen Oximen (Beckmannsche Umlagerung)*. Die Annahme von Zwischenprodd. bei der Umlagerung aromatischer Oxime, wie in nachfolgendem Schema, als Folge von Abspaltung und



Anlagerung von W. erscheint unsulässig, da Vf. nachweisen konnte, daß das Oxim des aus 4-Chlorbenzoylchlorid u. Monochlorbenzol mittels AlCl_3 als 2 mal p-substituiert dargestellten *Dichlorbensophenon* bei der BECKMANNschen Umlagerung *Chlorbensoesäurechloranilid* gibt, das bei der Spaltung in p-Chlorbensoesäure und p-Chloranilin zerfällt, also immer noch beide Cl-Atome in p-Stellung enthält. Es entspricht das dem, was Vf. schon früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 105; C.

1905. I. 1324) gefunden hat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 376—78. Jan. 1907. [Sept. 1906.] Deventer. Lab. de chimie de l'école moyenne.) LEIMBACH.

P. J. Montagne, *Über die intramolekularen Atomumlagerungen*. (5. Mitteilung.) *Umwandlung des 4,4',4'',4'''-Tetrachlorobenzopinakolins in symm. 4,4',4'',4'''-Tetrachlortetraphenyläthan*. KLINGER und LONNES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2160; C. 96. II. 839) haben die von THÖRNER und ZINKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 67; C. 80. 345) durchgeführte Umwandlung des β -Benzopinakolins in symm. Tetraphenyläthan nach folgendem Schema zu erklären gesucht:



Nach der Umlagerung wäre also der Benzolkern an einem anderen seiner C-Atome als vorher befestigt. Daß diese Auffassung nicht richtig ist, weist Vf. durch die Umwandlung der entsprechenden 4 mal in p-Stellung substituierten Cl-Verbb. ineinander nach. Außerdem macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Formel von WERTHEIMER (Monatshefte f. Chemie 26. 1536; C. 1906. I. 936) für das β -Benzopinakolin bei der Aufspaltung einen phenolartigen Körper erwarten läßt, ohne daß dies bis jetzt beobachtet worden ist, und daß sie nicht die B. von Triphenylcarbinol erklärt.

Experimenteller Teil, dessen krystallographische Abschnitte von Jaeger stammen. 4,4'-Dichlorbensophenon entsteht nach der früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 25; C. 1902. I. 1012) angegebenen Methode des Vfs., aber in direktem Sonnenlicht, mit über 90% Ausbeute. Die etwa 1 cm langen Krystalle, die sich nach Beendigung der HCl-Entw. beim Abkühlen bilden, sind wahrscheinlich eine Verb. von 4,4'-Dichlorbensophenon mit AlCl_3 . Beim Umkrystallisieren des rohen 4,4'-Dichlorbensophenons konnte Vf. neben den kleinen Tafeln dieser Verb. Nadelchen vom F. 66° gewinnen, die sich als identisch mit dem 2,4'-Dichlorbensophenon von NORRIS u. TWIEG (Amer. Chem. J. 30 397; C. 1904. I. 283) erweisen, dessen Konstitution damit auch feststeht. Krystallsystem monoklin, $a : b : c = 0,5139 : 1 : 0,4654$. $\beta = 81^\circ 21'$. Beobachtete Formen: (110) breit, sehr glänzend, (010) ein wenig schmaler, aber auch sehr glänzend, (021) klein, (011) gut entwickelt, ($\bar{1}11$) mit größeren Flächen als (111), (100) sehr schmal, schwach reflektierend, oft fehlend. Die Krystalle sind abgeplattet nach der a-Achse, verlängert nach der c-Achse. Die optischen Elastizitätsachsen normal auf (100), mit einem Winkel von 54° zur Vertikalen auf (110) und wahrscheinlich normal auf (010). D^{20}_D 1,393. Spezifisches Volumen 180,19. Nachdem die B. von 2,4'-Dichlorbensophenon sowohl aus o-Chlorbenzoylchlorid und Chlorbenzol als auch aus p-Chlorbenzoylchlorid u. Chlorbenzol erwiesen ist, muß die Regel von BEILSTEIN (Handbuch 3. Aufl. III. 117) dahin ergänzt werden, daß die B. eines p-substituierten Derivats bei der Rk. eines Säurechlorids mit einem Halogenderivat die Regel ist, daß aber daneben auch ein H-Atom in o-Stellung zum Halogen ersetzt werden kann.

4,4'-Dichlordiphenyldichlormethan, $4\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$ (4). B. beim Erhitzen eines Gemisches von 25 g 4,4'-Dichlorbensophenon u. 21 g PCl_5 in einem Destillationskolben im Ölbad auf 150° . Wenn POCl_3 zu destillieren beginnt, steigert man die Temperatur auf 175° . Aus dem Rückstand der Dest. gewinnt man das Chlorierungsprod. in großen, durchsichtigen Krystallen, F. $52,5^\circ$. — 4,4'-Dichlordiphenylmethan, $4\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$ (4). B. bei der Reduktion von 5 g 4,4'-Dichlorbensophenon durch Erhitzen mit 25 g Jodwasserstoffsäure, Kp. 127° , 5 g rotem Phosphor u. 50 g

Essigsäure im Ölbad, bis nach dem Abkühlen kein Dichlorbensophenon mehr kristallisiert. Aus Petroläther monoklin prismatische, parallel der c-Achse verlängerte, nach (100) abgeplattete Krystalle, F. 55°. Die optische Orientierung ist ebenso wie bei Krystallen rhombischen Systems. $a : b : c = 1,8365 : 1 : 1,8598$. $\beta = 88^\circ 45'$. Beobachtete Formen: (100) breit, sehr gut reflektierend, (110) etwas schmaler, (120) ungefähr ebenso breit, beide stark reflektierend, (001) breit, aber schwach glänzend, (101) sehr groß, mit guten Reflexen, (102) und (102) sehr schmal und manchmal fehlend, mit schwachen Reflexen. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (101). D^{20}_D 1,365. Spezifisches Volumen 173,63.

4,4',4'',4'''-Tetrachlorbensopinakon, $(4\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\cdot\text{COH}\cdot\text{COH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(4)]_2$. Schüttelt man 20 g 4,4'-Dichlorbensophenon mit 200 ccm A., 20 ccm konz. H_2SO_4 und 40 g Zn-Pulver, so gewinnt man nach Filtrieren und Auswaschen durch Ausfällen mit W. und Umkrystallisieren aus Bzl. und PAe. 13 g *Tetrachlorbensopinakon* und als Nebenprod. *Dichlorbensohydrol*, das man aber leicht in essigsaurer Lsg. mittels Chromsäure wieder zu *Dichlorbensophenon* zurück oxydieren kann. — 4,4',4'',4'''-*Tetrachlorbensopinakolin*, $(4\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(4)$. B. aus 4,4',4'',4'''-*Tetrachlorbensopinakon* mit Acetylchlorid (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 121). Als Nebenprod. aber ließ sich aus den Mutterlaugen noch eine in Nadelchen, F. ca. 216°, kristallisierende Verb. isolieren. Bei der Reduktion von 2 g 4,4',4'',4'''-*Tetrachlorbensopinakolin* durch 4-tägiges Erhitzen mit 2,5 g rotem P und 10 g Jodwasserstoffsäure, Kp. 127° im engausgezogenen Rohr auf 236–240° gewinnt man nach vorsichtigem Öffnen der unter starkem Druck stehenden Röhre, nach Waschen des Rohrinhalts mit W. und Behandeln mit schwefliger S. zwei Prodd., die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in PAe. trennen ließen.

Die 1. Verb. kristallisierte in Nadelchen vom F. 215,5°, ihre Analyse stimmt auf $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$, ohne daß Vt. eine Entscheidung treffen kann. Als Mol.-Gew. wird 462 bestimmt. Die Krystalle aus Bzl. enthalten 24,2% C_6H_5 entsprechend 2 Molekülen, sind groß prismatisch, glänzend u. farblos und verwittern an der Luft. Triklin-pinskoidales System, $a : b : c = 1,0792 : 1 : 0,9831$. $A = 129^\circ 46'$, $B = 115^\circ 14'$, $C = 95^\circ 6,5'$. $\alpha = 131^\circ 54'$, $\beta = 118^\circ 50,4'$, $\gamma = 74^\circ 41,5'$. Beobachtete Formen: (100) und (010) sehr breit und glänzend, (110) ein wenig schmaler, ziemlich gut reflektierend, (001) und (111) sehr groß und gut entwickelt und von ungefähr gleicher Breite. Die Verdampfung von Bzl. geht auf (100), (010) und (110) rascher als auf (001) u. (111) vor sich. — Das in PAe. unl. Reduktionsprod. des 4,4',4'',4'''-*Tetrachlorbensopinakolin* wird aus Toluol in kleinen, festen Krystallen gewonnen u. ist *symm.* 4,4',4'',4'''-*Tetrachlorotetraphenyläthan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_4 = (4\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(4)]_2$, weil es identisch ist mit dem später aus 4,4'-Dichlorodiphenylchloromethan erhaltenen Prod., u. weil man bei der Oxydation mit Eg. und Chromsäure 65% 4,4'-Dichlorbensophenon gewinnt.

4,4'-Dichlorodiphenylchloromethan, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2 = 4\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(4)$. B. aus 10 g *Dichlorbensohydrol* und 9 g PCl_5 im Destillationskolben. Das gebildete POCl_3 wird abdestilliert, der Rückstand erstarrt, wenn er in W. gegossen wird. Aus PAe. verbogene Krystalle des monoklinen Systems, lang prismatisch nach der c-Achse, F. 63°. β nahe an 90° , $a : b = \text{ca. } 0,519$. Beobachtete Formen: (010) breit, unvollständig reflektierend, (110) und (230) sehr schmal, (110) sehr spiegelnd. $(110) : (1\bar{1}0) = 54^\circ 53,5'$, $(110) : (230) = 10^\circ 1,5'$, $(230) : (010) = 52^\circ 31'$. Am häufigsten fehlen die Endflächen, (001) ist manchmal schwer zu messen. Die Auslöschung auf (010) beträgt ungefähr $13,5^\circ$ zur c-Achse. Bei konvergentem Licht kann man an der Grenze des Gesichtsfeldes $\perp$ auf (010) ein axiales Bild beobachten. Der Achsenwinkel ist sehr klein; das Bild ähnelt dem eines einachsigen Minerals. — *Symm.* 4,4',4'',4'''-*Tetrachlorotetraphenyläthan*, $(4\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}4)_2$. B. bei 14-tägigem Kochen von 5 g 4,4'-Dichlorodiphenylchloromethan mit 10 g molekularem

Ag und Toluol als Lösungsmittel. Ausbeute 3 g völlig weiße Krystalle, die bei ca. 335° sich färben, bei 360° Gas entwickeln u. bei ca. 370° zu schm. beginnen. Es sind doppelbrechende Oktaeder von orthorhombischer Symmetrie. Auf den bipyramidalen Flächen dominierend beobachtet man oft in konvergentem, polarisiertem Licht eine exzentrische Achse. Die Dispersion ist außerordentlich stark.

Benzhydrol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$. B. beim Einführen von 25 g Benzophenon u. 30 g Zn-Pulver in eine sd. Leg. von 25 g KOH in 200 ccm absol. A. In W. gegossen und mit HCl angesäuert, scheidet die Leg. das Hydrol ab, das man aus PAe. in Krystallen vom F. 69° gewinnt. Die nochmalige Verwendung des in der ersten Rk. nicht angegriffenen Zn empfiehlt sich nicht. — **Diphenylchloromethan**, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. B. 1. durch allmähliche Einführung von 37 g Benzophenon in eine sd. Mischung von 100 g $POCl_3$ und 42 g PCl_5 mit 92% Ausbeute. Kp., 173°. 2. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine k. Mischung von 24 g Benzhydrol u. 24 g Bzl. mit ebenfalls 99% Ausbeute. — **Diphenylbromomethan**, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. durch Einleiten von gasförmigem Br unter Vermittlung von trockenem CO_2 -Gas in Diphenylmethan bei 150°. Aus PAe. sehr große, glänzende u. oft undurchsichtige Krystalle, senkrechte u. dicke, oder nach (010) etwas abgeplattete Prismen nach der c-Achse von triklin-pinakoidaler Symmetrie. $a:b:c = 0,3481:1:0,5024$. $A = 90^\circ 2'$, $B = 89^\circ 58' \frac{1}{4}$, $C = 89^\circ 18'$. $\alpha = 90^\circ 2'$, $\beta = 89^\circ 58' \frac{1}{4}$, $\gamma = 89^\circ 18'$. Die eine optische Achse steht auf (010) fast senkrecht. Beobachtete Formen: (010) oft am breitesten, (110) und (110) sehr gut reflektierend, (011) und (011) meßbare Reflexe gebend, (130) sehr schmal u. schwach reflektierend. Ohne Spaltbarkeit. Die Dispersion ist sehr stark, die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf (010) und bildet einen Winkel von 12° mit der horizontalen Spur auf (010). D^{18}_D , 1,491. Äquivalentes Volumen 165,66.

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$. B. mit 80–90% Ausbeute bei mehrtägigem Kochen von Diphenylchloromethan mit Na in Bal.-Leg. Krystalle, F. 211°. Beim Nitrieren von 10 g Tetraphenyläthan mit 50 g HNO_3 in der Kälte erhielt Vf. eine Verb., die bei 306° (unkorr.) schm., mit verkürztem Thermometer bei 312°, während BILTZ für sein mit 200 ccm rauchender HNO_3 hergestelltes Nitrierungsprod. 300°, bezw. 337,5–338,5° findet. Nach Ansicht des Vf. hat BILTZ für sein Freq. nur bewiesen, daß es eine Gruppe $4NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (4) besitzt, nicht aber seine Konstitution als Di-p-dinitrobenzophenon aufgeklärt. — **Tetraminotetraphenyläthan** nennt Vf. braungefärbte Krystalle, F. 266°, die er nach zweitägigem Kochen von 20 g **Tetranitratetraphenyläthan** mit 72 g Sn u. 600 ccm HCl, D. 1,10, aus der molekularen Verb. mit $SnCl_4$ isoliert hat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 379–410. Jan. 1907. [Sept. 1906.] Deventer. Lab. de chimie de l'école moyenne.)

LEIMBACH.

P. J. Montagne, Über die intramolekulare Atomumlagerungen. (VI. Mitteilung.) Umwandlung von α -4,4',4'',4'''-Tetrachlorbensopinakolin in β -4,4',4'',4'''-Tetrachlorbensopinakolin. Bei der Reduktion von 25 g 4,4'-Dichlorobenzophenon durch 8-tägiges Kochen mit 250 ccm Essigsäure in 75 ccm W. u. Zn-Staub unter Zusatz von 15 ccm konz. H_2SO_4 , um das Zusammenballen des Zn zu verhindern, erhielt Vf. in A. l. 4,4'-Dichlorbensol, F. 94° und 4,4'-Dichlorodiphenylmethan, F. 55°, Kp., 337°, in A. unl. aber, und aus PAe. umkrystallisiert, Nadelchen, F. 285° unter Zers. Ausbeute 10 g, deren Analyse auf $C_{20}H_{10}OCl_4$ stimmt. Die Verb. ist wahrscheinlich α -4,4',4'',4'''-Tetrachlorbensopinakolin, $(4Cl \cdot C_6H_4)_2C \cdot C(C_6H_4Cl_4)_2$, wie Vf., aus der

B. von 1,87 Mol. Benzophenon bei der Oxydation von 1 Mol. $C_{20}H_{10}OCl_4$ mit Eg. und Chromsäure schließt. Mit Acetylchlorid auf 100° erwärmt, entsteht aus der α -Verb. das β -4,4',4'',4'''-Tetrachlorbensopinakolin, $(4Cl \cdot C_6H_4)_2 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl_4$.

F. 194°, das mit alkoh. Kali erwärmt p-Chlorbenzoesäure u. 4,4',4''-Trichlorotriphenylmethan liefert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 411—14. Jan. 1907. [Nov. 1906.] Deventer. Lab. de chimie de l'École moyenne.) LEIMBACH.

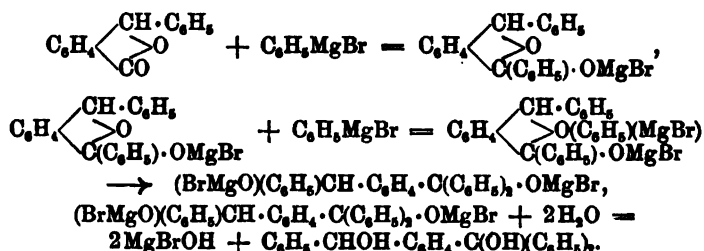
R. Fosse, *Ersatz der Hydroxylgruppe einiger Carbinole durch das CH₂·COOH-Radikal*. Die OH-Gruppe der sekundären aromatischen Carbinole, welche eine CH₂O—, CH₂<O₂: oder (CH₂)₂N-Gruppe enthalten, reagiert leicht mit Malonsäure unter B. von β-disubstituierten Propionsäuren im Sinne der Gleichung:



p-Methoxyphenylphenyl-β,β-propionsäure, CH₃O·C₆H₄·CH(C₆H₅)·CH₂·COOH, F. 121,5—122,5° (Hg-Bad). Ag-Salz, weißer, amorpher Nd. — *p*-Methoxyphenyl-α-naphthyl-β,β-propionsäure, CH₃O·C₆H₄·CH(C₁₀H₇)·CH₂·COOH, Ag-Salz, weißer, amorpher Nd. *p*-Toluid, F. 176—177°. — *Methylendioxy-3,4-phenylphenyl-β,β-propionsäure*, CH₂<O₂: C₆H₄·CH(C₆H₅)·CH₂·COOH, F. 155—156° (Hg-Bad). Ag-Salz, weißer, amorpher Nd. — *Methylendioxy-3,4-phenyl-α-naphthyl-β,β-propionsäure*, CH₂<O₂: C₆H₄·CH(C₁₀H₇)·CH₂·COOH, F. 205°. Ag-Salz, weißer, amorpher Nd. — *Methylendioxy-3,4-phenyl-p-toluidyl-β,β-propionsäure*, CH₂<O₂: C₆H₄·CH(C₇H₇)·CH₂·COOH, F. 161° (Hg-Bad). Ag-Salz, amorpher Nd. — *p*-Dimethylaminophenylphenyl-β,β-propionsäure, (CH₃)₂N·C₆H₄·CH(C₆H₅)·CH₂·COOH, F. 184,5° (Hg-Bad). Ag-Salz. — *p*-Dimethylaminophenyl-α-naphthyl-β,β-propionsäure, (CH₃)₂N·C₆H₄·CH(C₁₀H₇)·CH₂·COOH, F. 183°. Ag, Pb-, Ca-Salz. — *p,p*-Tetramethyldiaminodiphenyl-β,β-propionsäure, (CH₃)₂N·C₆H₄·CH(CH₂·COOH)·C₆H₄·N(CH₃)₂, F. 222—230°. Ag-Salz. K-Salz, Krystalle aus Bzl. + etwas A. Na-Salz, weiße Krystalle. Ca-Salz, weiße Krystalle. Pb-Salz, weißer, amorpher Nd. Ba-Salz, lange, farblose Nadeln aus W., die beim Trocknen matt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 914—16. [3/12.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

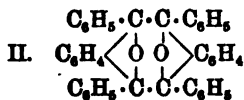
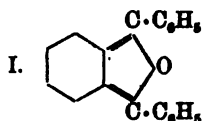
W. Küster, *Über den Blut- und Gallenfarbstoff*. Der Vf. bespricht in einem zusammenfassenden Vortrage seine Unterss. über die *Hämatinsäuren* u. die *Hämo-pyrrole*, deren B. aus dem Hämatin, bezw. Bilirubin auf einen genetischen Zusammenhang von Blut- und Gallenfarbstoff hinweisen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 394—401. Dez. [18/10.*] 1906. Stuttgart.) SCHMIDT.

A. Guyot u. J. Catel, *Beitrag zur Kenntnis der α,α'-Arylderivate des Benz-β,β'-dihydro-α,α'-furfurans*. IV. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1905. II. 137 u. 252.) Nachzutragen ist folgendes: Die B. des *o*-Benzhydryltriphenylcarbinols, C₆H₅·CHOH·C₆H₄·C(OH)(C₆H₅)₂, aus Monophenylphthalid und überschüssigem C₆H₅MgBr dürfte sich im Sinne folgender Gleichungen vollziehen:



Die gelb fluorescierende alkoh. oder Benzollsg. des *Diphenyl-α,α'-benzo-β,β'-furfurans* (I.) scheidet bei der Einw. eines Luftstromes, rascher noch unter Mit-

wirkung von Sonnenlicht unter Entfärbung *o*-Dibenzoylbensol ab, während Sonnen-

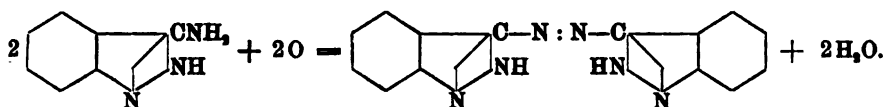


licht allein bei Luftabschluß eine Entfärbung der Lsg. unter Bildung eines Polymeren des Diphenylbenzofurans (II.), schwach gelbliche, kleine

Krystalle, swl. in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel, ohne bestimmten F., da beim Erhitzen bereits mehr oder weniger rasch Rückbildungen von Diphenylbenzofuran erfolgt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1124—35. 20/11. 1906. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Eug. Bamberger und S. Wildi, *Über die Oxydation von Aminoindasolen und über eine eigentümliche Bildungsweise des Dichlorindasols*. BAMBERGER u. V. GOLDBERGER haben gezeigt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2637; C. 98. II. 1204), daß im Pyrazolkern amidierte Indasole in saurer Lsg. zu Oxyphenetriasinen oxydiert werden, u. daß der Verlauf der Oxydation in alkal. Lsg. zu rotgefärbten Basen führt. Diese sind als Azokohlenwasserstoffe der Indasole erkannt worden:



Diese Rk. erfolgt bei der Einw. von Luft auf die alkal. Lsg. mit ca. 90% Ausbeute, so daß man die auftretende Rotfärbung beim Schütteln mit Alkali in Ggw. von Luft zur Erkennung der Pz-Aminoindasole, welche sämtlich dieses Verhalten zeigen, benutzen kann. Die Azokörper bilden mit SS. Salse, färben Seide u. Wolle u. geben Diacylderivate. Beim Kochen mit Anilin kann ein Aminoindazol ersetzt werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1893; C. 95. II. 764).

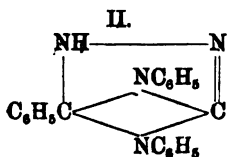
Experimenteller Teil. Durch eine Lsg. von 5 g Aminoindazol in 350 cem W. + 100 cem 2-n. NaOH leitet man Luft, solange noch eine Abscheidung stattfindet. Die Fällung wird abfiltriert u. mit W. ausgekocht; sie ist fast reines Asoindazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6$, das, aus A. krystallisiert, bordeauxrote, grün schimmernde Nadeln vom F. 229,5° (korr.) bildet, swl. in W. und Lg., wl. in k. Bzl., Toluol und Xylol, Ä. u. Chlf.; konz. H_2SO_4 löst es mit hellroter Farbe; über H_2SO_4 getrocknet, enthält es 1 Mol. Krystallalkohol. Das Chlorhydrat und das swl. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6 \cdot 2\text{HNO}_3$ scheiden sich aus konz. saurer Lsg. ab. Das Asoindazol löst sich in h. 2-n. NaOH und scheidet sich beim Abkühlen zum großen Teil wieder aus. Seide und Wolle werden rosa gefärbt. Zinkstaub reduziert wieder zu Aminoindazol.

Diacetylasoindazol, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$, entsteht beim Auflösen des Asoindazols in Essigsäureanhydrid u. scheidet sich beim Erkalten ab. Aus Bzl. umkrystallisiert, bildet es feine Nadeln, die sich bei ca. 210° zers.; wl. in sd., swl. in k. A.; H_2SO_4 löst es mit graublauer, in Rot übergehender Farbe; es wird leicht verseift. — Dibenzoylasoindazol, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6$, entsteht beim Stehenlassen von Asoindazol in der 100-fachen Menge Pyridin mit 10 Tln. Benzoylchlorid. Nach einigen Stdn. gießt man in k., verd. HCl, filtriert ab und wäscht mit NH_3 aus. Aus Bzl. erhält man orangegelbe Nadeln vom F. 195—196° (korr.) (unter Zers.); wl. in Ä. und Aceton; swl. in A., Lg. und PAe.; ll. in sd. Bzl., weniger in k., sl. in Chlf. — Indasolylasophenyl, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{N}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_8$, entsteht beim einstünd. Kochen von Asoindazol mit der dreifachen Menge Anilin; ein Teil der Reaktionsprodd. scheidet sich beim Abkühlen aus; die Mutterlauge hiervon wird in 2-n. HCl eingetragen, die entstandene Fällung abfiltriert, mit HCl gewaschen u. sehr oft mit 2-n. NaOH

ausgekocht, wobei ein Harz zurückbleibt. Aus der alkal. Lsg. wird durch HCl wieder gefällt und der Nd. zusammen mit der direkt abgeschiedenen Substanz mit Xylol ausgekocht; es bleibt ein Körper ungelöst, der seiner Zus. nach *Asoindazolhydrat*, $C_{14}H_{11}ON_2$, genannt wird; messinggelbe Nadeln aus sd. A., F. 338,5° (Bad 310°), wl. in Ä. und Aceton, Bzl., Lg., swl. in Xylol u. Chlf.; l. in Alkalien u. durch SS. wieder fällbar. Aus der Xylollsg. scheidet sich nach dem Einengen das *Phenylaso-Pr-3-indazol* (Indazolylazophenyl) (LIEBIGS Ann. 305. 343; C. 99. I. 1123), F. 190,5—192,5° (korr.), ab. Das nach dem Eintragen des Anikins in HCl erhaltene Filtrat enthält Aminoindazol u. Asoindazol. — Analog dem Aminoindazol verhalten sich *3-Pr-Amino-2,6-Bs-dimethylindazol* u. *3-Pr-Amino-2-Bs-methylindazol*, sie bilden tetra- und dimethyliertes Asoindazol. Bei der Dimethylverb. wurde ein farbloses Nebenprod., F. ca. 160°, beobachtet.

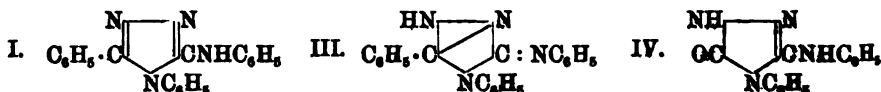
Bei einer Darst. des Aminoindazols (LIEBIGS Ann. 305. 345; C. 99. I. 1123) in größerer Menge wurde neben Indazol auch *Dichlorindazol* als Nebenprod. aufgefunden, dessen B. nicht erklärt werden kann. Es bleibt beim Auflösen des Indazols in sd. W. ungelöst zurück, ähnlich verhält es sich gegen Bzl. oder Chlf.; auch durch Dampfdest. ist eine Trennung der beiden Körper zu erreichen. — $C_6H_4N_2Cl_2$ bildet seidenglänzende Nadeln aus Xylol, F. 242—242,5° (korr.); es ist sehr schwache S. u. Base; sublimiert beim Erhitzen; ist swl. in W., Bzl. u. Chlf.; ll. in h. Aceton und A., weniger in k.; ll. in sd. Xylol, wl. in k. Die Ähnlichkeit mit dem früher beschriebenen Dibromindazol läßt vermuten, daß beide Cl im Benzolkern stehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4276—85. 29/12. [14/11.] 1906. Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Polytechn.) FRANZ

M. Busch, *Synthesen in der Triazolreihe*. Wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 4049; C. 1906. I. 470) Triarylaminoguanidine in Endiminotriazole übergeführt werden konnten, so sollen nun *Acyloaminoguanidine* der Form $R \cdot CO \cdot NH \cdot NHC(: NR)(: NHR)$ auf ihr Verhalten gegen Carbonsäuren und Säurechloride untersucht werden. Diese Acylverb. werden aus Benzhydrazid und Carbodiimiden dargestellt. Behandelt man sie mit Ameisensäure oder Acetyl- und Benzoylchlorid, so nehmen diese Körper an der Rk. nicht teil, sondern wirken nur als wasserentziehende Mittel, so daß aus den Acylverb. dieselben Körper wie beim Erhitzen über ihren F. gebildet werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1058; C. 1900. I. 1073). Bei dieser inneren Kondensation können drei Möglichkeiten für die Ringbildung auftreten, z. B. für *Diphenylbenzoylaminoguanidin*. Unter diesen ist Formel I. zu bevorzugen, da aus III. mit HCl Anilin abgespalten werden müßte, II. aber



die Verb. als ein Endiminotriazol erscheinen lassen würde, von denen sie sich durch Farblosigkeit, geringe Basisität und große Beständigkeit gegen Ätzalkali unterscheidet. I. ist das Bild eines 3-Aminotriazols.

Phenylguanylesemicarbaside, $C_6H_5NHCONHNHC(: NR)(: NHR)$, darstellbar aus 4-Phenylsemicarbazid u. Carbodiimiden, kondensieren sich unter Austritt von Anilin; so bildet *Phenyldiphenylguanylesemicarbasid*, auch beim Schmelzen, Antidiphenyltriazolon (IV.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1716; C. 1902. II. 26). Nach diesem



Ergebnissen scheint, wenn Endiminotriazol oder Aminotriazol entstehen kann, die zweite Form begünstigt zu sein. — Schließlich werden noch einige Endiminotriazole

dargestellt u. die Löslichkeiten ihrer Salze untersucht; es ergibt sich, daß „Nitronnitrat“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 861; C. 1905. I. 900) am wenigsten l. ist.

Experimentelles. *Triazole aus Dialkylbenzoylaminoguanidinen* (bearbeitet von Herm. Brandt). Zu Carbodiphenylimid in Bzl. wird die berechnete Menge Benzhydrazid, in Bzl. suspendiert, gegeben u. die Fl. auf 50° gehalten, bis alles gelöst ist. Durch Abkühlen u. Einengen werden 85% des Rk.-Prod. gewonnen, das aus zwei Körpern, dem *Diphenylbenzoylaminoguanidin* und dessen Kondensationsprod., dem *Triazol*derivat, besteht. Da das Guanidin schwach sauer ist, kann man es durch alkoh. NaOH vom Triazol trennen; beim Eingießen der alkal. Lsg. in W. wird die Benzoylverb. durch Hydrolyse abgeschieden. Sie bildet glänzende Nadeln aus A. vom F. 173° (unter Aufschäumen). FeCl₃ erzeugt ein blaues Oxydationsprod., wahrscheinlich die *Asoverb.*, C₆H₅CON:NC(:NC₆H₅)(NHC₆H₅), l. in A., woraus sie durch W. als blaues Pulver gefällt wird; Ansäuern bewirkt Entfärbung, die durch Neutralisation wieder aufgehoben wird. Ameisensäure wirkt erst bei 170° im Rohr kondensierend. Das hierbei entatehende *Diphenylanilidotriazol* entsteht schon bei der Addition des Hydrazids und Carbodiimids; erfolgt diese Rk. bei dem Kp. des Bzl., so überwiegt die Menge des Triazols. Es ist sehr beständig gegen konz. HCl, auch in der Hitze. — *Di-o-tolylbenzoylaminoguanidin*, C₂₂H₂₂ON₄, entsteht aus Benzhydrazid und Carbodi-o-tolylimid; es bildet derbe Krystalle in Drusen aus A. vom F. 151° (unter Aufschäumen) u. ist zll. in sd. A., Chlf., Essigester, fast unl. in Ä., Lg. und W. Beim Erhitzen über F. tritt H₂O aus unter B. von *Phenyl-o-tolyl-o-toluidotriazol*, C₂₂H₂₀N₄, weißes Krystallpulver aus Bzl.-Gasolin, F. 142°; zll. in A. und Bzl. beim Kochen, wl. in W., fast unl. in Ä. und Lg. — Benzhydrazid u. Carbodi-p-tolylimid addieren sich zu *Di-p-tolylbenzoylaminoguanidin*, C₂₂H₂₂ON₄, gelbliche Säulen aus A., F. 190° (unter Aufschäumen), ll. in Eg., wl. in Bzl., A. und Essigäther, unl. in Lg. Beim Schmelzen entsteht *Phenyl-p-tolyl-p-toluidotriazol*, C₂₂H₂₀N₄, glänzende, spießige Krystalle aus A., F. 196°, l. in sd. A., wl. in Bzl., swl. in Ä. — Semicarbazid konnte nicht mit Carbodiphenylimid in Rk. gebracht werden.

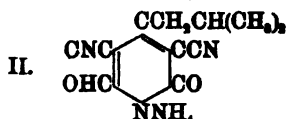
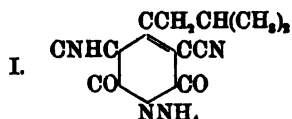
Über Endiminotriazole (bearbeitet von Herm. Brandt). *1,p-Bromphenyl-4-phenylendanilodihydrotriazol* (Bromnitron). Aus p-Bromphenylhydrazin u. Carbodiphenylimid entsteht *p-Bromanilidodiphenylguanidin*, weißes Krystallpulver aus Bzl.-Gasolin, F. 141°, zll. in Bzl., Ä. und A., das beim Erhitzen mit Formaldehyd in alkoh. Lg. *Bromphenylanilidophenylidihydrotriazol*, farblose Nadeln, F. 119°, gibt. Dieses wird in Eg. gelöst und durch langsames Zusetzen von NaNO₂-Lsg. zum Endanilotriazol oxydiert, das sich aus HNO₃-Lsg. als wl. Nitrat in Nadeln abscheidet. C₂₀H₁₅N₄Br·HNO₃, F. 265°. Durch Übergießen mit NH₃ u. Extrahieren mit Chlf. isoliert man die Base, welche nach dem Einengen des Auszuges mit PAe. krystallinisch abgeschieden wird. C₂₀H₁₅N₄Br, derbe Nadeln aus Bzl., F. 223° (unter Zers.) Das Nitrat ist mehr l. als Nitronnitrat, Chlorhydrat u. Sulfat aber weniger. — *α-Naphthylphenylendanilodihydrotriazol* aus *α-Naphthylaminodiphenylguanidin* und Ameisensäure. Das Guanidin wird aus α-Naphthylhydrazin u. Carbodiphenylimid gewonnen. C₂₂H₂₀N₄, aus A. umkrystallisiert, F. 143°, zll. in A. und Bzl., wl. in Ä., ll. in Eg.; die Krystalle aus Bzl. enthalten Krystallbenzol. HgO oxydiert in A. zur *Asoverb.*, C₁₀H₇N:N:C(:NC₆H₅)NHC₆H₅, blauviolette, glänzende Nadeln, F. 148°. Das Erhitzen mit Ameisensäure erfolgt bei 180° im Rohr; aus der Rk.-Fl. wird mit HNO₃ das Nitrat als mikrokrySTALLINISCHES Pulver gefällt. Es ist relativ ll. in h. W., viel leichter in A.; F. 219°. Die Base selbst bildet gelbe Blättchen aus Chlf.-Gasolin, F. 212°. — *β-Naphthylphenylendanilodihydrotriazol*. Das *Diphenyl-β-naphthylaminoguanidin*, C₂₂H₂₀N₄, aus β-Naphthylhydrazin bildet aus Bzl. Krystalle mit Krystallbenzol, aus A. Nadeln vom F. 152°; HgO oxydiert zu *β-Naphthylasophenylaminophenyliminomeitan*, C₂₂H₁₈N₄, dunkelviolette Prismen aus

Bzl.-Gasolin, F. 172°; in A. mit roter, in Bzl. mit bräunlichroter, in konz. H₂SO₄ mit unbeständiger grüner Farbe l.; die Lsg. in alkoh. HCl entfärbt sich allmählich, wobei wahrscheinlich *Chlornaphthylidiphenylaminoguanidin*, ClO₁₀H₈·NH·NH·C(:NC₆H₅)NHC₆H₅, gebildet wird (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1395; C. 1906. I. 1857). Die Umwandlung durch Ameisensäure erfolgt wie bei der α-Verb. Die Base krystallisiert aus Chlf.-Gasolin in hellgelben Blättchen vom F. 205° (unter Zers.). Das Nitrat, C₂₄H₁₈N₄·HNO₃, ist swl. in sd. W., aus dem es sich in feinen Nadeln vom F. 238° abscheidet. Auch Chlorid und Sulfat sind swl. in W.

Benzylidiphenylendanioldihydrotriazol. Aus Benzylhydrazin und Carbodiphenylimid entsteht das Aminoguanidin als dickflüssiges Öl, das mit C₆H₅COCl unter Erwärmung reagiert. Das ölige Prod. wird mit A. aufgeköcht, der Benzoesäureester mit Dampf abgeblasen und das Triazol als Nitrat isoliert. Die freie Base ist ein gelbes Krystallpulver aus Chlf.-Pae. vom F. 186°; ll. in Chlf., sd. Bzl., A., wl. in Ä. Das Nitrat, C₂₇H₂₁N₄·HNO₃, ist relativ ll. in W. u. bildet Nadeln vom F. 239°. — *1-Benzyl-4-phenylendanioldihydrotriazol*. Aus Diphenylbenzylaminoguanidin und Formaldehyd wird nur schwer krystallisierendes *1-Benzyl-4-phenyl-3-amilodihydrotriazol*, C₂₁H₂₀N₄, erhalten, das ohne weiteres in Eg. gelöst und mit Natriumnitrit oxydiert wird. Das entstandene Endanilotriazol wird als Nitrat gefällt und mit NH₃ wieder frei gemacht; es bildet gelbliche Krystalle aus Chlf.-Pae., F. 129°, all. in Chlf., ll. in h. Bzl. und A. Das Nitrat ist swl. in W.

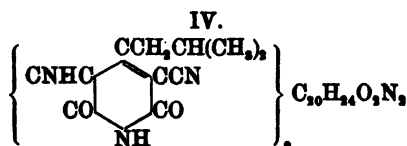
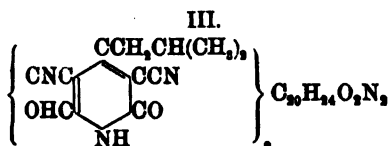
Über die Prodd. der Einwirkung von Carbodiimiden auf 4-Phenylsemicarbazid (bearbeitet von **Gustav Blume**). Wird Carbodiphenylimid in Bzl. mit 1 Mol. Phenylsemicarbazid versetzt, das Bzl. dann zum größten Teil abdestilliert, so erhält man nach Zusatz von Gasolin *4-Phenyl-1-diphenylguanylesemicarbazid*, C₂₀H₁₉ON₅, in feinen Nadeln, F. 171°; zll. in h. Bzl., leichter in A., fast unl. in W. Der Körper ist basisch und in SS. l. Beim Schmelzen erfolgt Abspaltung von Anilin u. B. von *Phenylamildotriazol*; dasselbe Prod. entsteht beim Erhitzen mit Ameisensäure im Rohr auf 175° (F. 212°). — *4-Phenyl-1-di-o-tolylguanylesemicarbazid* entsteht analog bei Verwendung von Carbodi-o-tolylimid. Es bildet Nadeln aus Bzl.-Gasolin, F. 164°, ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in Ä. und geht beim Schmelzen in *o-Toluido-o-tolyltriazol*, C₁₆H₁₅ON₄, über, Prismen aus A., F. 183°, ll. in A., wl. in Ä. und Bzl., fast unl. in Lg. und W.; ist schwach sauer und basisch. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 533—49. 21/12. 1906. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) FRANZ

Silvio Zublena, *Umwandlungen des Chininsalzes des Isobutyldicyanglutaconimids*. Das durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Cyanessigester bei Ggw. von NH₃ erhaltene NH₄-Salz des *Isobutyldicyanglutaconimids* (Formel I oder II), C₁₁H₁₄O₂N₄, bildet (2 Mol.) in sd. wss. Lsg. mit einer eben solchen Lsg. von neutralem Chininsulfat (1 Mol.) ein gelbes, wenig beständiges Salz, (C₁₁H₁₁O₂N₃)₂·C₂₀H₂₄O₄N₄ + 3H₂O, aus sd. W. dünne Nadeln, bei 130—150° ihr Krystallw. ohne Farbenänderung verlierend, an der Luft ihr Krystallw. wieder aufnehmend, gegen 282° sich zers.; 1 Tl. des Salzes l. in 2666,6 Tln. W. bei 17,6°, in 520,8 Tln. 96%ig. A. bei 14,7°, in 152,8 Tln. sd. 96%ig. A., fast unl. in Ä., Bzl., CS₂, etc. Auch sehr verd. wss. Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz. In W. suspendiert, geht das Salz je nach



den Bedingungen — Wärme, Licht wirken günstig auf die Umwandlung — in eine stabilere weiße Form, (C₁₁H₁₁O₂N₃)₂·C₂₀H₂₄O₄N₄, kleine, farblose (anscheinend

trikline) Prismen über; beginnt bei 200° sich gelb zu färben, schwärzt sich dann u. zers. sich gegen 283°; 1 g lösen in 8771 g W. bei 17,3° u. 216 g W. bei 98°; verwandelt sich, in sd. W. oder in A. gel., in das gelbe Salz. Vf. nimmt für das weiße, beständigere Salz die Formel III. u. für das gelbe Salz die Formel IV. an,



da es sich bei diesen beiden Salzen offenbar um einen Fall von Dimorphismus handelt. In einer Tafel gibt Vf. Abbildungen (6 Aufnahmen) der verschiedenen Salzformen. — In einer Anmerkung weist GUARESCHI auf ähnliche Beobachtungen hin, die er z. B. beim Ba-Salz des *Cyanmethylglutaconimids* (Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino 46; C. 96. I. 601) gemacht hat, u. kündigt weitere Unterss., z. B. von GARETTO, über das Verhalten des Chininsalzes des *Hexyldicyanoglutaconimids*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, an. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 41. 17/6. 1906. 12 SS. Turin. Lab. von Prof. GUARESCHI; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

E. Léger, Über die Konstitution des Hordenins. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 234; C. 1906. II. 889 u. GAEBEL, S. 52.) Um die Stellung der OH-Gruppe im Hordeninmolekül, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, zu ermitteln, erhitze Vf. das Hordenin zunächst mit Essigsäureanhydrid und unterwarf darauf das entstandene Acetylhordenin, ohne dieses jedoch vorher zu isolieren, der Oxydation mittels KMnO_4 . Hierbei erhielt er *Acetyl-p-oxybenzoesäure* in Form rechteckiger, perlmutterglänzender Blättchen vom F. 184,9° (korr.), wodurch die Konstitution des Hordenins als *p-Oxyphenyläthyl-dimethylamin* bewiesen ist. — Vf. will versuchen, das Hordenin aus p-Oxyphenyläthylbromid, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, und Dimethylamin aufzubauen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 916—18. [3/12.* 1906].)

DÜSTERBEHN.

H. S. Raper, Zur Kenntnis der Eiweißpeptone. 2. Mitteilung. Über die durch Jodquecksilberkalium fällbaren Peptone des Blutalbumins. Im Verfolg der Arbeit von L. B. STOOKEY (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 590; C. 1906. I. 566) untersuchte Vf. den bei der Verdauung von 12 kg Blutalbumin erhaltenen Jodquecksilber-Pepton-Nd. Der in W. unl. Teil (A) ist l. in 5%ig. Ammoniumcarbonat; der l. Teil (B) wurde nach Beseitigung von Hg u. J mit A. extrahiert u. in einen in A. l. Teil (Ba) u. in einen in A. unl. Teil (Bβ) getrennt. Es wurde versucht, die einzelnen Fraktionen in besser charakterisierte Derivate weiter zu zerlegen. — Aus der Fraktion A wurden (außer einem β-Naphthalinprod.) *Phenylisocyanatverb.* durch Schütteln der schwach alkal. Peptonlag. mit Phenylisocyanat bei 0° dargestellt. Die Reinigung der Rohprodd. gelang durch Fällung des Natriumsalzes mittels Kohlensäure; dabei fiel ein Teil der Substanz in Form eines voluminösen, gelatinösen Nd. Der trockene Nd. ließ sich durch sd. absol. A. in einen darin unl. Körper (Aa), in einen darin l., aber beim Erkalten wieder nahezu ganz ausfallenden (Ab) u. in einen in A. auch in der Kälte l. (Ac) trennen. — Phenylisocyanatverb. Aa (Ausbeute 0,1 g aus 4 kg Blutalbumin) scheidet sich aus h. 70%ig. A. in warzigen MM. aus. F. 203—205° unter Zers. Gibt nur die Biuret- u. die Xanthoproteinprobe. — Phenylisocyanatverb. Ab schied sich aus der h. alkoh. Lsg. als reines, amorphes Pulver. F. 178—180° unter Zers. Ausbeute 2 g auf 4 kg Blutalbumin. Gibt bloß die Biuret- und Xanthoproteinrk. Zus. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$. Um die

Zahl der im Mol. vorhandenen Phenylisocyanatgruppen zu ermitteln, wurde die entsprechende Bromphenylisocyanatverb. dargestellt. Fällt aus A. als weißes, amorphes Pulver aus. Sintert bei 182°, schm. bei 184—185° unter Zers. Nach der Zus. des Prod., $C_{64}H_{80}Br_2N_{12}O_{12}$, ist die oben angegebene Molekularformel zu verdoppeln. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß 3 Mol. Phenylisocyanat an das ursprüngliche Polypeptid herantreten, ergibt sich für dieses die Formel $C_{44}H_{57}N_{12}O_{12}$. — Phenylisocyanatverb. Ac. Dus aus dem Alkoholfiltrat gewonnene gelbe Öl wurde in verd. NaOH gel. und die gelatinöse Lsg. mit Essigsäure gefällt. Nach Extraktion mit Aceton F. 169—170° unter Gasentw. Gibt Biuret-, MILLONsche u. Xanthoproteinrk. Scheidet sich aus allen Lösungsmitteln in wässrigen, gelatinösen MM. mit konzentrischem Wachstum, ohne krystallinische Struktur. Ausbeute 1 g reine Substanz pro kg Eiweiß. Zus. $C_{44}H_{58}N_{12}O_{12}$. Nach der Zus. der p-Bromphenylisocyanatverb. (F. 173—175°) muß diese Formel verdoppelt u. jene des zugehörigen Peptons zu $C_{88}H_{116}N_{24}O_{24}$ angenommen werden. — Die N-Verteilung in dem Phenylisocyanatprod. Ac war: $NH_2-N = 11,5\%$, Anilin-N = 26,4%, Diamino-N = 25,8%, Monamino-N = 35,9%. — Hydrolyse des Phenylisocyanatprod. Ac mit konz. HCl ergab eine Base (F. 231—233°), Lysin, einen ätherl. Körper (F. 110—111°), Glutaminsäure, Prolin, Leucin, Tyrosin, Anilin, NH_3 . — Phenylisocyanatverb. aus Fraktion B α wurden wie bei Fraktion A dargestellt. Das trockene Prod. schmilzt von 70—150°. Durch CO_2 -Sättigung der alkal. Lsg. wurde eine weitere Trennung erreicht. Die CO_2 -Fällung war gering. Ein Teil davon ist in A. unl. Ans 90%ig. A. umkrystallisiert, farblose Nadeln, F. 258—260° unter Zers. Unl. in Ä. Gibt keine Biuretrk. Ein anderer Teil ist in 10%ig. A. l. Kann aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure gefällt werden. Aus 50%ig. A. scheidet sich in gallertigen Wärschen aus. F. 167—169°. Gibt nur die Biuretrk. Unl. in absol. A. u. Aceton, ell. in 90%ig. A. und verd. Aceton. — Fraktion B β wurde als in absol. A. unl. Pulver erhalten. Gibt Biuret-, Xanthoprotein-, MILLONsche Rk., nicht aber MOLISCHsche Probe. Es wurde die Darst. von Verb. mit Naphthalinsulfochlorid, Benzoylchlorid u. Phenylisocyanat versucht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 168—82. Januar. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

RONA.

Physiologische Chemie.

Wolfgang Pauli, *Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie*. Gekürzte Wiedergabe des in der Naturforscherversammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart am 20/9. 1906 gehaltenen zusammenfassenden Vortrages über den im Titel erwähnten Gegenstand. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 101—7. Okt. 1906.)

RONA.

H. und L. Pellet, *Über die Menge des in der Rübe enthaltenen Pflanzsuckers, berechnet als wasserfreie Raffinose*. Vff. besprechen die Arbeiten von HERZFELD (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1906. 751; C. 1906. II. 894) und NEUMANN (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 536; C. 1906. II. 1023). Bei sorgfältigen Unters. von sechs französischen Säften aus 1906 haben Vff. keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen der Polarisation vor und nach der Inversion erhalten, während in einer deutschen Melasse aus 1905/6 2,04% Raffinose gefunden wurden. Weitere Unters. in dieser Richtung sind erwünscht, müssen jedoch unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sac. et Dist. 94. 454—60. Oktober 1906.)

MACH.

Th. B. Osborne und I. F. Harris, *Die Chemie der Proteinstoffe des Weizen-*

korns. II. Gewinnung des Ausgangsmaterials für die Hydrolyse. OSBORNE und VOOKHEES hatten in einer früheren Arbeit (Amer. Journ. of Physiology 13. 36; C. 1905. I. 893) im Weizenkorn fünf Proteinstoffe aufgefunden, Gliadin, Glutenin, Leukosin, ein Globulin und eine oder mehrere Proteosen, letztere freilich in geringen Mengen. Gliadin und Glutenin machen etwa 90% der Proteinstoffe des Endosperms aus, während im Weizenkeimling Leukosin, Globulin u. die Proteosen vorkommen. Vf. beschreiben in vorliegender Arbeit ausführlich die Darstellungswesen und Eigenschaften dieser Körper. Die elementare Zus. derselben ist nachstehende:

	Leukosin	Gliadin aus Weizen Mittel aus 25 Analysen	Gliadin aus Roggen Mittel aus 19 Analysen	Glutenin
C.	53,02%	52,72%	52,72%	52,34%
H.	6,84 „	6,86 „	6,84 „	6,83 „
N.	16,80 „	17,66 „	17,72 „	17,49 „
S.	1,28 „	1,14 „	1,21 „	1,08 „
O.	22,06 „	21,62 „	21,48 „	22,26 „

Die Ansicht verschiedener Autoren, daß *Gliadin* und *Glutenin* der gleiche Körper sei, die durch Wasseraustritt ineinander übergehen können, wird von den Vf. als irrig erklärt. Es sind zwei völlig verschiedene Eiweißkörper. (Amer. Journ. of Physiology 17. 223—31. 1/11. 1906. Connecticut. Lab. of the Agric. Experiment. Station.)

BRAHM.

Th. B. Osborne und S. H. Clapp, *Die Chemie der Proteinstoffe des Weizenkorns. Die Hydrolyse der Weizenproteine.* Vf. untersuchten von den Proteinstoffen des Weizens, die nach dem früher beschriebenen Verf. hergestellt waren (vgl. vorsteh. Ref.) Gliadin, Glutenin und Leukosin. Globulin und die Proteosen konnten nicht in genügender Menge gewonnen werden. Zur Isolierung der Monoaminosäuren wurde das Verf. von E. FISCHER benutzt u. zur Isolierung der Hexosamine die KOSSEL-KUTSCHERSCHE Methode. Vf. beschreiben genau den Gang der Unters. und kommen zu nachstehenden Resultaten:

	Gliadin %	Glutenin %	Leukosin %
Glykokoff	—	0,89	0,94
Alanin	2,00	4,65	4,45
Aminovaleriansäure	0,21	0,24	0,18
Leucin	5,61	5,95	11,34
α -Prolin	7,06	4,23	3,18
Phenylalanin	2,35	1,87	3,83
Asparaginsäure	0,58	0,91	3,35
Glutaminsäure	37,33	23,42	6,73
Serin	0,13	0,74	—
Tyrosin	1,20	4,25	3,34
Cystin	0,45	0,02	—
Oxyprolin	—	—	—
Lysin	0,00	1,92	2,75
Histidin	0,61	1,76	2,83
Arginin	3,16	4,72	5,94
Ammoniak	5,11	4,01	1,41
Tryptophan	Spuren	Spuren	Spuren
Gesamtsumme	65,81	59,66	50,82

Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß Gliadin, Glutenin und Leukosin drei völlig verschiedene Körper sind. Gliadin ist frei von Glykokoll, nur in einem Falle wurden 0,02% gefunden, und liegt der Verdacht nahe, daß das Ausgangsmaterial durch Glutenin verunreinigt war. Leukosin ähnelt in seiner Zus. mehr den tierischen Proteinen. Hiermit dürfte auch das fast ausschließliche Vorkommen desselben im Weizenembryo zu erklären sein, im Gegensatz zu den als Reserveproteine dienenden Gliadin und Glutenin. (Amer. Journ. of Physiology 17. 231 bis 265. 1/11. 1906. Connecticut. Lab. of the Experiment. Station.) BRAHM.

H. Schroeder, *Über den Nachweis einiger Enzyme in dem Fruchtkörper der Lohblüte (Fuligo varians)*. Gefunden wurde ein Labensym, ein in saurer Leg. verdauendes proteolytisches Enzym, eine Katalase, ferner von Oxydationsfermenten Tyrosinase, Oxygenase und Peroxydase; letztere konnten von den festen Teilen des zerkleinerten Plasmodiums nicht getrennt werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 153—67. Jan. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst. u. Bonn. Botan. Inst. d. Univ.) BONA.

W. H. Howell, *Die Gegenwart von Aminosäuren in Blut und Lymphe und die Bestimmung derselben nach der β -Naphthalinsulfocchloridmethode*. Vf. bediente sich bei seinen Verss. zur Entfernung der Eiweißkörper aus Blut der Dialyse durch Kollodiummembranen, die schneller als Pergamentpapier dialysieren. Vf. fand, daß bei der Dialyse Substanzen abgeschieden wurden, die mit β -Naphthalinsulfocchlorid die Aminosäurek. gaben. Bei gutgenährten Tieren war der Gehalt an Aminosäuren im Pfortaderblute größer als im übrigen Blute. Nach 50-stdg. Hungern ließ sich eine positive Rk. nachweisen. Lymphe gab ebenfalls ein positives Resultat. Obgleich die Kollodiummembran für Pepton und Proteosen permeabel ist, läßt sich kein Beweis für die Anwesenheit dieser Körper im Pfortaderblut erbringen. Wahrscheinlich werden die Proteinstoffe bei der Verdauung und Absorption völlig hydrolysiert in ihre Aminosäuren. Das Pfortaderblut übt infolge seines höheren Gehaltes an Protein einen höheren osmotischen Druck aus als das der Carotis entnommene Blut. (Amer. Journ. of Physiology 17. 273—79. 1/11. 1906. JOHNS HOPKINS-UNIV. Physiol. Lab.) BRAHM.

W. H. Howell, *Die Eiweißstoffe des Blutes mit besonderer Berücksichtigung eines nicht koagulierbaren Eiweißkörpers*. Wenn man Blutserum bei 80—85° koaguliert, so bleibt ein Eiweißkörper in Leg., zuerst von CHABRIÉ beobachtet, der beim Kochen nicht koaguliert. Eine unvollständige Koagulation läßt sich durch andauerndes Kochen bei stark saurer Rk. herbeiführen. Vf. studierte die Eigenschaften dieses nicht koagulierbaren Eiweißkörpers im Blutserum. Er fand, daß derselbe weder ein Pepton, noch eine Proteose ist. Er gibt die Biuretk. und koaguliert in der Hitze nur bei Ggw. von Ammonium-, Barium-, Calcium- und Magnesiumsalzen. Durch Alkohol fällt eine lecithinhaltige Substanz, die durch sd. A. entzogen werden kann. Der Körper ist auch eisenhaltig. Er scheint ein mit Lecithin oder einem lecithinhaltigen Komplex verbundenes Albumin zu sein. (Amer. Journ. of Physiology 17. 280—96. 1/11. 1906. JOHNS HOPKINS-UNIV. Physiol. Lab.) BRAHM.

Willey Denis, *Der Grad der Diffusion der unorganischen Salze des Blutes in Lösungen von Nichteletkrolyten und ihre Stellung zu den Theorien der unmittelbaren Erregung des Herzhrythmus*. Es scheint ein direktes Verhältnis zu bestehen zwischen dem Grad der Diffusion der Blutsalze in Harnstoff, Rohrzucker, Glycerin und der Länge der Zeit, während welcher der Herzhrythmus in isotonischen Legg. derselben unterhalten wird. Andererseits scheint es auch ein direktes Verhältnis zu geben

zwischen dem Grad der Diffusion dieser Nichtelektrolyte durch W. oder toter animalischer Membrane und der Schnelligkeit, mit welcher sie das automatische Herzsanglion zum Stillstand bringen. (Amer. Journ. of Physiology 17. 35—41. 1/9. 1906. Chicago. HULL Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

Charles E. Vanderkleed, *Eine Methode für die Darstellung des aktiven Prinzips der über den Nieren liegenden Drüsen*. Der mit Columbiansprit und Trichloroessigsäure gewonnene Extrakt wird konzentriert und filtriert, dann zur Entfärbung und Entfernung des Fettes mit Ä. geschüttelt, zu der Lösung gibt man $\frac{1}{8}$ des Volumens des konz. Extraktes 50%ige neutrale Pb-Acetatlg., das überschüssige Pb aber fällt man wieder als Sulfid aus und das wirksame Prinzip schließlich mit Ammoniak. Das so erhaltene Prod. enthält weniger als 3% Asche. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 671. 15/12. 1906. Philadelphia.) LEIMBACH.

Fumiohiko Urano, *Über die Bindungsweise des Kreatins im Muskel*. Die Verss. zeigen, daß der frische Muskel sich hinsichtlich der Abgabe des Kreatins bei der Dialyse anders wie der abgestorbene verhält. Mindestens zu einem großen Teil enthält er anscheinend das Kreatin in einer nicht dialysablen Form. Kochen oder Zertrümmern des Muskels führt rasch, Lagern auf Eis allmählich zur B. von freiem Kreatin. Die Beobachtung spricht zugunsten der Vorstellung, daß das Kreatin ein wesentlicher Bestandteil des Muskelprotoplasmas ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 104—15. Januar. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

Francis H. McCrudden, *Die Zusammensetzung des Knochens bei Osteomalacie*. Analyse zweier Pferderippen mit osteomalacischer Veränderung zeigte eine Abnahme des Calciumgehaltes der kranken Knochen (CaO 20,09 und 18,35%) und eine Zunahme des Magnesiumgehaltes (MgO 0,50 und 0,46%). Es bestand auch eine Zunahme des Schwefelgehaltes (S 0,35 und 0,38%) und eine Abnahme des Phosphorgehaltes (P₂O₅ 16,55 und 16,0%). (Amer. Journ. of Physiology 17. 32—34. 1/9. 1906. Lab. of Biological Chemistry of the HARVARD Medical School.) RONA.

Peter Bergell, *Zur Kenntnis des Hexamethylentetramins und seiner Salze (Cystopurin)*. Die Darst. des Hexamethylentetramins aus Harn läßt sich durch Zusatz von NH₃ zu 500 ccm Harn bis zur alkal. Rk. und dann (unter langsamem Zuffießen) Eindampfen im Vakuum bei 50—60° zur Sirupdicke bewirken. Der Rückstand wird mit ca. 50 g geglühtem Natriumsulfat verrieben, im Vakuumexsiccator über konz. H₂SO₄ scharf getrocknet u. mit Chlf. mehrmals ausgekocht. Nach der Beseitigung des letzteren wird der Rückstand mit absol. A. aufgenommen und aus der Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas das salzsaure Hexamethylentetramin ausgefällt. Das Verf. ist vielleicht auch für die quantitative Best. der Verb. im Harn verwertbar. Hierfür empfiehlt sich folgendes Verf.: Man säuert den Harn mit Essigsäure an, fällt mit HgCl₂ aus, filtriert nach 24 Stdn., wäscht den Nd. mit einer verd., mit Essigsäure versetzten Sublimatlg. aus und bringt ihn in den Kjeldahlkolben. Nach der Zerstörung wird die Fl. dann auf ein bestimmtes Vol. (bei Verwendung von 50 ccm Harn auf 500 ccm) aufgefüllt und davon ein aliquoter Teil (100 ccm) zur N-Best. angewandt. Nach diesem Verf. ergab sich, daß bei Verfütterung von 6 g Hexamethylentetramin beim Hund nur 2 g wieder im Harn erscheinen.

Das Hexamethylentetramin kann sich wie eine ein- und zweisäurige Base verhalten; die Behauptung, daß es sich auch als dreisäurige Base mit anorganischen Säuren verbindet, ist bisher nicht mit Sicherheit erwiesen; ein Triborat wird nicht gebildet. BAYERS Reagens auf doppelte Bindungen wird von der Base nicht redu-

siert; sie enthält wahrscheinlich auch kein asymm. C-Atom; denn obgleich der Stoff im Organismus zum Teil verbrannt wird, erscheint der Rest doch optisch-inaktiv im Harn — ein direkter biologischer Konstitutionsbeweis. Die Monobasizität der Base ist der Haupteinwand, der gegen die Konstitutionsformel von DUDEN und SCHARFF erhoben wird.

Es existieren außer der Verb. $(\text{CH}_3)_6\text{N}_4 + 6\text{HgCl}_2$ noch andere sll. Verb. der Base mit Salzen, z. B. eine *doppelsaltsartige Verb. mit Natriumacetat* (1 Mol. Hexamethylentetramin mit 2 Mol. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). Die Lag. dieser Verb. verhält sich beim Einengen im Vakuum anders als eine Lag. von 1 Mol. der Base mit 1, $1\frac{1}{4}$, $2\frac{1}{4}$, etc. Mol. des Acetats. Beim ersterwähnten Doppelsalz handelt es sich um eine einheitliche chem. Verb., welche in der medizinischen Verwendung wesentliche Vorzüge von dem Hexamethylentetramin oder dessen Salzen zu besitzen scheint; dieses *Doppelsalz* (1 Mol. Base + 2 Mol. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) ist das *Cystopurin*. Dasselbe l. sich in k. W. ungefähr im Verhältnis von 1:0,9, in w. W. von 1,5:1; es bildet lange, rein weiße Spieße und enthält 8 Mol. H_2O . Man erhält es auch direkt aus Formalin, NH_3 u. Natriumacetat. (Deut. med. Wochenschr. 33. 55—56. 10/1. Berlin.)

PROSKAUER.

O. E. Leese, *Über den klinischen Wert des Cystopurins* (vgl. vorst. Ref.). Vf. teilt die Ergebnisse seiner klinischen Beobachtungen mit dem Cystopurin bei Blasen-erkrankungen und Gonorrhoe mit. Das Cystopurin ist instande, in den Gebieten, die es berührt, den Lymphstrom zu beeinflussen und dadurch in der Weise eine Heilung herbeizuführen, wie man sie bei künstlicher Hyperämie sieht. Die Eigenschaft des Doppelsalzes, eine flächenhafte Ausbreitung der Krankheit zu verhindern, läßt es ferner denkbar erscheinen, daß man das Cystopurin als Prophylacticum gegen Gonorrhoe verwenden kann. (Deut. med. Wochenschr. 33. 56—58. 10/1. Berlin.)

PROSKAUER.

Fr. Schulze, *Die Analyse einer Steinhauerlunge*. Vf. gibt die Analyse der Lungenapitze und des oberen Teiles der Lunge eines an Speiseröhrenkrebs verstorbenen, etwa 50 Jahre alten Steinarbeiters an. Es waren deutlich Steinnehlagerungen zu fühlen. Einzelheiten und Tabellen siehe Original. (Chem.-Ztg. 30. 1119 bis 1120. 10/11. 1906. Klagensfurt. Lab. d. Landesversuchs- u. Lebensmitteluntersuchungsanstalt v. Kärnten.)

BLOCH.

M. Savard, *Zur Kenntnis der Fermente der Placenta*. Vf. konnte in ganz frischem, vom Blut befreiten menschlichen Placenten die Ggw. von proteolytischem und amylolytischem Ferment, von Monobutyrase und von direkten und indirekten Oxydasen bestätigen. Nachweis einer Invertase, wie der von BOTAZZI behaupteten Umwandlung von Glykogen in Maltase, ferner der Tyrosinase gelang nicht. Ggw. von Aldehydase ist zweifelhaft. Ferner weist Vf. nach, daß die Placenta, ähnlich wie Leber, Gehirn etc. (vgl. SCHLOSS Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 445; C. 1906. II. 1140) eine Umwandlung der Glyoxylsäure bewirkt. Die bluthaltige Placenta besitzt auch eine gewisse Gerinnungswirg., die aber wahrscheinlich ganz auf das darin enthaltene Blut zurückzuführen ist. Außerdem kommt der Placenta eine ausgesprochene denamidierende, wie auch eine Erythraswirg. zu. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 141—48. Januar. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) ROMA.

August Krogh, *Experimentelle Untersuchungen über die Ausatmung von freiem Stickstoff durch den tierischen Organismus*. Vf. arbeitete mit Puppen, Eiern und Mäusen und konnte nach Festlegung aller Fehlerquellen der Versuchsanordnung feststellen, daß eine Produktion von freiem Stickstoff nicht stattfindet. Beim Eiweißab- und -aufbau entsteht somit kein freier Stickstoff. — Schließlich weist

Vf. noch darauf hin, daß die Erkrankung der Versuchsobjekte bei derartigen Verss. nicht durch die Ausdünstung organischer Substanzen etc. bedingt ist, sondern durch Quecksilberdämpfe. (Skand. Arch. Physiol. 18. 364—420. 31/12. 1906. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Univ.)
ABDERHALDEN.

E. Louis Backman, *Die Wirkung des Äthylalkohols auf das isolierte und überlebende Säugetierherz*. Aus den zahlreichen Verss. an Kaninchenherzen geht hervor, daß A. weder eine stimulierende, noch eine nutritive Wrkg. auf das Herz hat. Wenn der A. in der Perfusionsfl. des Herzens in einer solchen Menge vorhanden ist, daß eine Wrkg. desselben überhaupt wahrgenommen werden konnte, so zeigte es sich, daß bei geringem Alkoholgehalt (0,05—0,1%) entweder nur eine vorübergehende Arythmie in der Pulsationsweise des Herzens oder auch dazu eine kurzdauernde Verminderung der Stärke der Herzkontraktionen hervorgerufen wurde. War der Alkoholgehalt in der Salzlsg. größer (0,1—0,5%), so trat die Arythmie deutlicher hervor und war von längerer Dauer. Ein sehr niedriger Alkoholgehalt (0,05—0,0025%) erwies sich als ohne jede Wrkg. auf die Tätigkeit des Herzens. Es zeigten sich individuelle Unterschiede. (Skand. Arch. Physiol. 18. 323—63. 31/12. 1906. Upsala. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

Jane Boit Patten und Percy G. Stiles. *Über den Einfluß der Neutralsalze auf das Maß der Speichelverdauung*. Ptyalin kann seine Wrkg. in Ggw. verschiedener Salze von hoher Konzentration selbst in gesättigten Lsgg. von Magnesiumsulfat und von Ammoniumchlorid mit Leichtigkeit entfalten. Im übrigen verhalten sich, wie die Verss. zeigen, die verschiedenen Ionen verschieden. (Amer. Journ. of Physiology 17. 26—31. 1/9. 1906. Physiolog. Lab. of the Massachusetts Inst. of Technology.)
ROMA.

Edward H. Goodman, *Über den Einfluß der Nahrung auf die Ausscheidung von Gallensäuren und Cholesterin durch die Galle*. Vf. untersuchte an einem Hunde mit permanenter kompletter Gallenfistel den Einfluß der Zufuhr von Blutkörperchen, dann auch anderer Nahrung auf die Ausscheidung der Gallensäuren u. Cholesterin durch die Galle. Zur Best. der Cholsäure wurde folgendes Verf. ausgearbeitet. 50 g Rindsgalle werden mit 125 g 60% ig. KOH versetzt, 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten 5 mal mit je 75 ccm PAe. ausgeschüttelt, dann mit 5% ig. BaCl₂-Lsg. ausgefällt, filtriert und das Filtrat auf 200—300 ccm eingeengt u. unter starkem Kühlen behufs Ausfällung der Cholsäure mit HCl bis zu stark saurer Rk. (am besten 50 ccm rauchende HCl mit 160 ccm W.) versetzt. Man läßt 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert den Nd., trocknet und extrahiert im Soxhletapp. mit Aceton. Nach 5 Stdn. ist alle Cholsäure übergegangen. Man versagt das Aceton und wägt den auf Gewichtskonstanz gebrachten Rückstand. — Was die Menge der ausgeschiedenen Galle betrifft, so zeigen die Verss., daß Zufuhr von Blutkörperchenbrei, Fleisch, Eiereiweiß, namentlich aber die von Cholsäure eine Erhöhung derselben bewirkt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Cholsäure. Während bei Fütterung mit Hundekuchen die Tagesmenge der Cholsäure meist beträchtlich unter 0,6 g beträgt, steigt sie nach Zufuhr der erwähnten eiweißreichen Kost auf 0,8 und 0,9 g pro Tag; nach Zufuhr von Cholsäure erschien ein der gesamten per os eingeführten Menge entsprechendes Plus in der Galle. — Die Mehrausscheidung der Cholsäure ist nicht an die Vermehrung der Galle, bzw. an erhöhte Wassersekretion gebunden. — Die Ausscheidung des Cholesterins ist ebenfalls nach Zufuhr eiweißreicher Nahrung erheblich gesteigert; sie ist von der Gallenmenge unabhängig. Anhaltspunkte, daß das Cholesterin etwa eine unmittelbare Vorstufe der Cholsäure sei, wurden nicht gefunden. Hirnsubstanz, die über 2% ihres Ge-

wichtiges an Cholesterin aufweist, veranlaßt keine stärkere Cholsäureausscheidung als Eierklar, das nur Spuren davon enthält. Bei direkter Einverleibung von mit Eiweiß und Lecithin gelöstem Cholesterin in die Bluthahn, war ein Einfluß auf die Cholsäure- und Cholesterinausscheidung auch nicht wahrnehmbar. — An eine Herleitung der Cholsäure aus dem Cholesterin des Blutes ist, wie die rechnerischen Überlegungen beweisen, nicht zu denken. — Steigerung der Cholsäurebildung nach Zufuhr von eiweißreicher Nahrung wie von Cholsäure kann vorläufig nur auf eine sekretorische Erregung der Leberzellen zurückgeführt werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 91—103. Januar. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) **ROMA.**

John Auer, *Wirkung subcutaner und intravenöser Injektionen einiger Salzabfuhrmittel auf intestinale Peristaltik und Abführung*. Magnesiumsulfat und -chlorid, Natriumsulfat, -phosphat und -citrat subcutan und intravenös angewendet, haben keine purgative Wrkg. bei Kaninchen; diese Körper, mit Ausnahme der Magnesiumsalze, rufen eine mäßige, aber deutliche Peristaltik des Darmes hervor. (Amer. Journ. of Physiology 17. 15—25. 1/9. 1906. New-York. Rockefeller Inst. for Medical Research.) **ROMA.**

Frank P. Underhill und Oliver E. Closson, *Adrenalin-Glucosurie und der Einfluß von Adrenalin auf den Stickstoff-Stoffwechsel*. (Vgl. Amer. Journ. of Physiology 15. 321; C. 1906. I. 1284.) Die Verss. gaben keine Anhaltspunkte, daß die Verteilung des N — als $\text{NH}_4\text{-N}$, Harnstoff-N, Kreatinin-N — durch subcutane Einverleibung von Adrenalin bei Hunden verändert wird. Die Fähigkeit des Organismus, subcutan eingeführte Dextrose zu verwerten, ist bei Adrenalin-Glucosurie nicht wesentlich vermindert. Wiederholte Gaben von Adrenalin sind schließlich nicht mehr fähig, Glucosurie zu erzeugen. Der Mechanismus der Adrenalin-Glucosurie ist wohl im wesentlichen nervösen Ursprungs, unter Vermittlung des sympathischen Nervensystems. Zu der gewöhnlichen Diabetes hat sie keine Beziehungen. (Amer. Journ. of Physiology 17. 42—54. 1/9. 1906. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem. Yale Univ.) **ROMA.**

Ralph S. Lillie, *Die Beziehung der Ionen zu den kontraktilem Prozessen. — I. Wirkung von Salzlösungen auf das Cilienepithel von Mytilus edulis*. Der schädlichen Wrkg. reiner Lagg. der meisten Natriumsalze auf das Cilienepithel von *Mytilus* kann durch Zusatz gewisser Metallsalze bis zu einem Grade, der mit der Natur des Anions der Na-Salze wechselt, entgegengewirkt werden. Wie die detaillierten Verss. zeigen, scheint die antitoxische Wrkg. auf einer annähernden Aufhebung der entgegengesetzten Wrkkg. der Anionen und der Kationen auf die Kolloide des Gewebes zu beruhen. So fordern Salze mit prädominierender Anionenwrkg. Salze mit wirksamen Kationen zur Gegenwrkg. und umgekehrt. (Amer. Journ. of Physiology 17. 89—141. 1/9. 1906. Marine Biological Lab. Woods Hole.) **ROMA.**

Lafayette B. Mendel und Frank P. Underhill, *Versuche über die physiologische Wirkung und Metabolismus der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (Phytinsäure)*. Eine Lagg. von Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (vgl. POSTERNAK C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 439; C. 1903. II. 796) aus Weizenkleie dargestellt, hemmt in hinreichender Konzentration das Bakterienwachstum; die Salze der Säure sind nicht bemerkenswert bakterizid. Die Einführung des Natriumsalzes per os oder subcutan, intraperitoneal oder intravenös bei Tieren (Hund, Kaninchen) hat keine schädliche Wrkg.; die freie Säure ist giftiger. — Die Verb. wird leicht absorbiert und umgewandelt; ihr Phosphor erscheint in den Excreten in Form unorganischer Phosphate. Ein konstantes Verhältnis zwischen P- und N-Stoffwechsel wurde nicht

beobachtet. — Die purgative Wrkg. der Verb. war nicht konstant. (Amer. Journ. of Physiology 17. 75—88. 1/9. 1906. Sheffield Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ.)

RONA.

Kurt Meyer, Über das Verhalten des Acetylglucosamins im Tierkörper. Vf. prüfte das Verhalten von Monacetylglucosamin im Kaninchenorganismus in der Voraussetzung, daß man bei Darreichung von Acetylglucosamin den natürlichen Verhältnissen der Glucosaminszufuhr am nächsten kommt. Subcutan zugeführtes Acetylglucosamin wird recht schlecht vom Körper verwertet, besser das vom Darm aus zugeführte. Verss. an phloridindiabetischen Kaninchen lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß es beim Abbau des Acetylglucosamins intermediär zur B. von Glucose kommt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 134—40. Januar. München. 2. mediz. Klinik.)

RONA.

A. J. Carlson, Die Einwirkung chemischer Stoffe auf das Herz mit besonderer Berücksichtigung des Hersens von Limulus. Im Anschluß an frühere Verss. (Amer. Journ. of Physiology 16. 378—408; C. 1906. II. 443) beschreibt Vf. eine Reihe von vergleichenden Verss. am Herzen von Limulus und Vertebraten unter Berücksichtigung der Einw. auf die Ganglienzellen und den Herzmuskel. Es wurde die Einw. von A., Ä., Chlf., Chloralhydrat, Strychnin, Kaffein, Curare, Nicotin, Atropin, Cocain, Pilocarpin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Saponin, Chinin, Digitalin, Adrenalin und Ergotin geprüft. Vf. fand, daß die Wrkg. dieser Körper auf das Limulusherz als auch auf das Vertebratenherz die gleiche ist. (Amer. Journ. of Physiology 17. 177—210. 1/11. 1906. Chicago. HULL Physiol. Lab. der Univ.)

BRAHM.

A. J. Carlson, Über die Wirkung von Chloralhydrat auf das Herz in Hinsicht auf die sogenannten physiologischen Eigenschaften des Herzmuskels. Chloralhydrat übt eine anfängliche stimulierende Wrkg. auf das Herzganglion von Limulus. Ist Chloralhydrat im Plasma oder in dem das Herz umgebenden Seewasser gelöst, so vermindert es die Erregbarkeit und die Kontraktilität des Herzmuskels ohne primäre Erregung desselben. Läßt man eine Lösung von Chloralhydrat auf das ganze Herz einwirken, so wird das Gewebe des Hersens schließlich, und zwar in folgender Reihenfolge: Ganglion, Nerven oder Nervendigungen, Muskel, gelähmt. (Vgl. Amer. Journ. of Physiology 16. 378; C. 1906. II. 443.) (Amer. Journ. of Physiology 17. 1—7. 1/9. 1906. Chicago. HULL Physiolog. Lab. der Univ.)

RONA.

L. Borchardt u. F. Lange, Über den Einfluß der Aminosäuren auf die Acetonkörperausscheidung. Vf. untersuchten, ob die Aminosäuren des Eiweißmoleküls — angewandt wurden Glykokoll, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure u. Leucin — denselben Einfluß im Stoffwechselvers. auf die Acetonkörperausscheidung ausüben, wie bei der Durchblutung der Leber (vergl. EMBDEN, SALOMON u. SCHMIDT, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129; C. 1906. I. 1670). Zunächst wurde im Selbstvers. durch eine gleichmäßige kohlehydratfreie Kost eine konstante Acetonurie erzeugt u. dann durch Zulage der betreffenden Aminosäuren ihr Einfluß in der erwähnten Richtung geprüft. Glykokoll hatte keinen vermehrenden Einfluß auf die Acetonkörperausscheidung, Alanin (wie Milchsäure) und Asparagin hatten einen deutlich vermindernenden Einfluß darauf. Dem Leucin kommt hingegen in hohem Maße die Fähigkeit zu, die Acetonkörperausscheidung zu vermehren. Auch die Acetonausscheidung durch die Atemluft steigt an den Versuchstagen erheblich an. Der Abbau erfolgt vermutlich über die Isovaleriansäure. — Im übrigen war die Acetonausscheidung durch die Atemluft in allen Verss. geringer als die durch den Urin. Die durch Protamin- u. Histondarreichung bewirkte Acetonkörpervermehrung (vgl. BORCHARDT, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 338; C. 1906. II. 1808) beruht

wahrscheinlich auf dem hohen Gehalt dieser Substanzen an Arginin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 116—83. Jan. Wiesbaden. Inn. Abt. d. städt. Krankenhauses.)

ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. Grassberger und A. Schattenfroh, Über Buttersäuregärung. IV. (Vgl. Arch. f. Hyg. 37. 54; 48. 1; Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 5. 200. 697; C. 99. I. 1249; II. 1060; 1900. I. 777; 1903. II. 842.) Die Unters. bewegen sich vornehmlich auf morphologisch-biologischem Gebiete u. betreffen den Rauschbrandbacillus, sowie den BIENSTOCKSschen *Bacillus putrificus* (Ann. Inst. Pasteur 13. 854; Arch. f. Hyg. 38. 335; 39. 390; C. 1900. I. 212. 562; 1901. I. 1208). Der *Bac. putrificus* und der bewegliche Buttersäurebacillus sind zwei scharf getrennte Typen; zwischen beiden steht die Gruppe der dimorphen Buttersäurebacillen. Von den *chemischen Eigenschaften der Buttersäureerreger* sind folgende zu erwähnen. Der *Oedembacillus* hat mäßige Neigung zur Granuloseeinlagerung, ist Peptonisierer, Eiweißersetzer, vergärt Kohlehydrate und bildet A. Die anaeroben Fäulnisbacillen, Repräsentant *Bienstocks Bac. putrificus*, haben geringe Neigung zur Granuloseeinlagerung, peptonisieren kräftig, vergären Kohlehydrate, bilden A. Dagegen besitzt große Neigung zur Granuloseeinlagerung und Clostridienbildung der anaerobe bewegliche Buttersäurebacillus, als dessen Repräsentanten das *Amylobakter Gruber*, *Klecks B. saccharobutyricus* gelten können. Sie peptonisieren nicht, vergären Kohlehydrate und bilden reichlich Buttersäure. Zur Gruppe der *dimorphen Buttersäurebacillen* gehören der *Rauschbrandbacillus*, *Bacillus butyricus* *Botkin*, *dimorpher Gasphegmonebacillus*, *Bacillus sporogenes* *Klein* u. wahrscheinlich *Bienstocks Bacillus paraputrificus*. Von diesen leiten sich mit mehr oder minder ausgesprochener Selbständigkeit ab eine Fäulnisform der dimorphen Buttersäurebacillen, die geringe Granuloseeinlagerung zeigt, peptonisiert, Eiweiß sersetzt, Kohlehydrate vergärt u. A. bildet; ferner die Form, zu der der FLÜGGSche Milchbacillus gehört, und schließlich die nicht peptonisierende Clostridienform, die dem beweglichen Buttersäurebacillus ähnlich ist u. Granulose bildet. — Ein Anhang von **R. Grassberger** behandelt noch einzelne morphologische und biologische Fragen der erwähnten Buttersäureorganismen, u. a. ihre Umwandlung in die aerobe Modifikation. (Arch. f. Hyg. 60. 40—78. Wien. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

H. Thiele u. Kurt Wolf, Über die Abtötung von Bakterien durch Licht. II. (Vgl. Arch. f. Hyg. 57. 29; C. 1906. II. 446.) Im ersten Teile wurden die Bedingungen festzustellen versucht, unter denen eine Abtötung von Bakterien durch Licht erfolgt, wenn jede erhebliche Temperaturerhöhung von letzteren ferngehalten wird. Bei allen bisher ausgeführten Verss. wurde daher das die Bakterienleiber umgebende Medium durch die (l. c.) genau beschriebene Kühlvorrichtung auf niederen Temperaturen (ca. 14—20°) gehalten. Es hatte sich dabei gezeigt, daß unter diesen Verhältnissen die Abtötung hauptsächlich auf das ultraviolette Gebiet des Spektrums beschränkt ist, und daß selbst sehr lange Belichtungen mit längerwelligem, z. B. durch Glas filtriertem Lichte ohne merkliche Wrkg. ist.

Mit denselben Apparaten wurde nun untersucht, in welcher Weise die Bakterienabtötung durch Licht von der Temperatur beeinflusst werde. Es wurde hierfür der schon früher verwendete Stamm von *Bacterium Coli* als Testobjekt benutzt. Dabei wurde festgestellt, das kurzwellige, ultraviolette Strahlen Bakterien in kürzester Zeit abtöten; es bestehen keine erheblichen Unterschiede bezüglich des Verhaltens der verschiedenen Bakterienarten. Die Abtötung durch ultraviolettes Licht erfolgt auch bei 14—20°; höhere Temperatur beschleunigt die

Abtötung wesentlich. Dieselbe ist von der Ggw. von O unabhängig. Langwelligere Strahlen, d. h. vom Glas nicht absorbierbare (sichtbare) Strahlen, beeinflussen bei 14–20° Bakterien nicht merklich ungünstig. Bei höheren Temperaturen werden Bakterien auch durch langwelligere Strahlen vernichtet, wenn auch nicht so intensiv wie durch kurzwellige. Die Abtötung durch langwellige Strahlen wird durch eine H-Atmosphäre verhindert. Für die Ansicht, daß die Abtötung indirekt durch H_2O_2 erfolge, konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. (Arch. f. Hyg. 60. 29 bis 39. Dresden. Hyg. Inst. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

A. Doeber, *Wachstum von Typhus- und Colireinkulturen auf verschiedenen Malachitgrünnährböden*. Die Arbeit bietet insofern Interesse, als sie auch Vers. enthält, die für den Nachweis von Typhus in verschiedenen Gegenständen, z. B. im W., von Bedeutung sein können. „Malachitgrün 120“ (Höchst) eignet sich, wie schon LENTZ und TIEZ (Münch. med. Wchschr. 50. Nr. 49) nachgewiesen hatten, auch nicht in dem neuen LÖFFLERSchen Nähragar (Deut. med. Wchschr. 32. Nr. 8) zu dauerndem Gebrauche. Auch „Malachitgrünkrystalle superfein“ geht erheblich im baktericiden Titer herab. — Agar, mit Rindfleischbouillon bereitet, hat sich dem Extraktagar nicht überlegen gezeigt. Es ließ sich nicht allgemein ein günstigster Alkaleszenzgrad feststellen, sondern man muß die Alkaleszenz nach der Zus. der Malachitgrünsorte einrichten. Je stärker alkal. der Nährboden, desto schwächer die hemmende Wrkg. des Malachitgrüns. Der fertige Agar verliert auch durch Stehen am Licht, wie überhaupt durch längeres Aufbewahren etwas an baktericider Wrkg. Bei den Konzentrationen des Grüns, bei denen Colibacillen völlig zurückgehalten werden, kann man im allgemeinen auch von der Typhusbacillenaussaat auf der Gußplatte, wie im Oberflächenausstrich nur höchstens etwa 10% ernten, nur einmal erhob sich die Ernte (im Oberflächenausstrich) auf 74%. „Malachitgrün I“ hat sich bisher als haltbar erwiesen u. wirkt noch in der Konzentration 1:7000 vernichtend auf Colibacillen; auch bei 1:8000 ist es noch gut brauchbar. (Arch. f. Hyg. 59. 371–80. Berlin. Hyg. Inst. u. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseitig.) PROSKAUER.

G. Neumann, *Über die Untersuchung von Typhusstühlen mittels Malachitgrünnährböden*. In Fortsetzung der Vers. von DOEBERT (vgl. vorstehend. Ref.) stellte Vf. fest, daß die Dauer des Anreicherungsverf. nach LENTZ und TIEZ von mindestens 2 Tagen — weil zu lange — ein Nachteil ist. Bei Anwendung des nach den Genannten bereiteten Agars spielt der Zufall oft eine große Rolle; dennoch ist es oft noch möglich, Typhusbacillen nachzuweisen, wenn sie in einem Verhältnis zu den Stuhlkeimen stehen, wie 1:75000 und noch mehr, was bisher noch durch keine andere Methode möglich war. Erforderlich ist es jedoch, um Typhusbacillen noch in so starker Verdünnung nachzuweisen, daß ihre absolute Zahl keine geringe ist. Als Agar empfiehlt sich der Extraktagar, wenn man nur wenige Tropfen Stuhlfiltrat aussät, und zwar mit Malachitgrün I, in einer Konzentration von 1:7000 bis 8000 versetzt. — Die Vers. mit dem LÖFFLERSchen Verf., der Malachitgrün 120 benutzt, sind noch nicht abgeschlossen; bisher ließ sich die wünschenswerte Anreicherung einer geringen Zahl von Typhusbacillen damit nicht erreichen. (Arch. f. Hyg. 60. 1–15. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Leuze, *Moderne Milchhygiene*. Vf. gibt einen Überblick über die bakteriologische Seite der Milch und Milchgewinnung und fordert strenge hygienische

Überwachung des Milchverkehrs, welche schon an der Produktionsstätte zu beginnen habe. (Z. f. öffentl. Ch. 13. 432—41. 30/11. [24/9.*] 1906. Dessau. Vortr. vor der 11. Hauptvers. des Verb. selbständ. öff. Chemiker Deutschlands in Dessau.) HAHN.

B. Slowzow, *Zur Frage der Labgerinnung der Milch*. In allen Vers. des Vf. hatte das zugefügte Lab neben der koagulierenden eine eiweißlösende Wrkg., daß es sich dabei nicht um einfache Pepsinwrkg. handelt, geht daraus hervor, daß die Labpräparate in nicht angesäuerter Leg. auf Eiweiß und Leim nur minimale Einw. zeigten. Die proteolytische Wrkg. wird durch Erhitzen aufgehoben oder stark gehemmt, ist fermentativer Natur. Sonach enthalten die Lablegg. entweder zwei verschiedene Fermente, ein koagulierendes, das sofort, u. ein proteolytisches, das nur allmählich zur Wrkg. gelangt, oder man muß mit SAWJALOW annehmen, daß die Labgerinnung nur den ersten Schritt bei der Verdauung des Caseins darstellt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 149—52. Jan. Petersburg.) BONA.

H. C. Sherman, *Jahreszeitliche Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch*. RICHMOND (The Analyst 24. 197; C. 99. II. 565) hat durch die Unters. mehrerer Tausend Milchproben der Aylesbury Dairy Company in London gezeigt, daß Kuhmilch im Winter einen höheren Gehalt an Fett und fettfreier Trockensubstanz aufweist, als im Sommer. Es sind nur wenige Daten vorhanden, aus denen ersichtlich wäre, ob die in England konstatierten jahreszeitlichen Veränderungen auch für amerikanische Verhältnisse gelten. Auch ist nicht bekannt, welcher Konstituent die Variationen im Gehalt an fettfreier Trockensubstanz hauptsächlich veranlaßt. Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 132; C. 1903. I. 783) die Resultate einer fortlaufenden Unters. von Mischmilch veröffentlicht, die einen Zeitraum von 2 Jahren umfaßte. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über die Resultate einer Versuchsreihe, die sich über einen Zeitraum von 5 Jahren erstreckt. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen sind die Durchschnittswerte vollständiger Analysen der Abendmischmilch einer aus 600 Kühen bestehenden Milchherde. Die Proben wurden in 5 aufeinanderfolgenden Jahren an einem Tage jeden Monats (September 1900 bis August 1905) genommen.

Monat	Fett	Fettfreie Trocken- substanz	Protein	Milch- zucker	Asche	Gesamt- trocken- substanz
Januar	5,57	9,37	3,80	4,82	0,76	14,94
Februar	5,52	9,39	3,77	4,86	0,76	14,91
März	5,46	9,27	3,66	4,86	0,75	14,73
April	5,42	9,18	3,60	4,84	0,74	14,60
Mai	5,40	9,17	3,57	4,86	0,74	14,57
Juni	5,33	9,11	3,57	4,79	0,75	14,44
Juli	5,24	8,96	3,49	4,73	0,74	14,30
August	5,26	9,02	3,53	4,74	0,74	14,38
September	5,33	9,15	3,62	4,79	0,74	14,48
Oktober	5,36	9,26	3,70	4,81	0,75	14,62
November	5,38	9,35	3,80	4,81	0,75	14,73
Dezember	5,52	9,43	3,85	4,82	0,76	14,95
Gesamtdurchschnitt	5,42	9,22	3,66	4,81	0,75	14,64

Die vorstehenden Resultate zeigen, daß der Prozentgehalt an Fett, Protein und Milchsucker (sowie an Gesamttrockensubstanz und fettfreier Trockensubstanz) im Juli ein Minimum erreicht, während der Maximalgehalt im Dezember, Januar und

Februar erreicht wird. Dies stimmt im allgemeinen mit den Befunden RICHMONDS überein, doch variiert der Fettgehalt weniger, als bei den von RICHMOND untersuchten Proben, und das Maximum wird etwas später im Winter erreicht, die Schwankungen im Gehalt an fettfreier Trockensubstanz dagegen sind größer als bei RICHMONDS Proben, und das Maximum wird ca. 1 Monat früher erreicht. Die jahresszeitlichen Schwankungen sind beim Protein regelmäßiger und sowohl absolut, als relativ größer, als beim Fett. Der Durchschnittsgehalt aller Konstituenten ist von Oktober bis März größer, als von April bis September. Die Variationen im Milchsuckergehalt sind sowohl relativ, als absolut bedeutend geringer, als die Schwankungen im Gehalt an Fett u. Protein. Die jahresszeitlichen Schwankungen im Aschengehalt sind sehr gering, aber im Vergleich zur vorhandenen Menge nicht geringer, als beim Milchsucker. Die jahresszeitlichen Schwankungen im Gehalt an fettfreier Trockensubstanz werden hauptsächlich durch die Schwankungen des Proteingehaltes bedingt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1719—23. Desbr. 1906. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

A. Behre, *Über die Zusammensetzung der Kokosmilch*. In je 100 ccm der Milch von aus Ceylon stammenden Kokosnüssen verschiedener Größe und Reife waren enthalten: W.: 92,25 bis 94,20 g; Extrakt: 7,746 bis 5,797 g; Asche: 1,000 bis 0,665 g; N-Substanz: 0,300 bis 0,811 g; Fett: 0,014 bis 0,015 g; P_2O_5 : 0,182 bis 0,051 g; Cl: 0,221 bis 0,158 g; Polarisation im 200 mm-Rohr vor der Inversion: $+5^{\circ} 10'$ bis $+3^{\circ} 28'$, nach der Inversion: $-2^{\circ} 25'$ bis $-1^{\circ} 8'$; D_{15}^{20} : 1,0325 bis 1,0244. Die festen Bestandteile sind zur Hauptsache Rohrzucker und nur sehr wenig Fett, so daß der Nährwert der Kokosmilch weit hinter dem der tierischen Milch zurücksteht. (Pharm. Zentr.-H. 47. 1045. 20/12. [Nov.] 1906. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

HAHN.

Ch. Fribourg, *Analyse des Golden Syrup*. Das unter diesem Namen von ABRAHAM LYLE & SOHN, London, vertriebene honigartige Prod. ergab bei der Analyse, daß es eine Mischung von Invertzucker (44,4%) und Rohrzucker (33,92%) ist, die mit einer Fruchtessenz versetzt ist. Es enthielt außer den genannten Stoffen 17,8% W., 1,84% Asche und 2,04% organische Substanzen. Der Sirup war schwach alkal., sehr viscos, bernsteingelb und von fruchtartigem Geschmack. Bemerkenswert ist, daß durch die scheinbare Analyse eine wesentlich andere Zus. angezeigt wurde.

In einer anschließenden Besprechung der Arbeit von STEIN (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1903. 509; C. 1903. II. 264) über Tafelsirupe hebt Vf. hervor, daß die von STEIN mitgeteilten Analysen wahrscheinlich nur die scheinbare und nicht die wirkliche Zus. angeben, wodurch der Gehalt an organischen Substanzen zu hoch und der an W. zu niedrig ausfallen würde. Es ist bei allen Analysen von Zuckerfabrikaprodukt zu verlangen, daß die bei den einzelnen Bestand. befolgte Arbeitsweise genau angegeben wird, da sonst ein Vergleich unmöglich ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 500—5. Oktober 1906.)

MACH.

Hueppe und B. Krftan, *Untersuchungen über das Talkumieren und Schwefeln von Rollgerste*. Von 141 untersuchten Graupenproben hatte eine einen Talkgehalt unter 0,1%, 8 von 0,1—0,2%, 18 von 0,21—0,30%, 20 von 0,31—0,40%, 7 von 0,41—0,5%, und 19 zwischen 0,51 und 0,9%. Von diesen 141 Graupenmustern waren 45,39% nur getalkt, 6,38% getalkt und geschwefelt, 1,42% nur geschwefelt und 46,81% unbehandelt. In vereinzelten Fällen lag Übersug mit Speckstein oder einer Mischung von Talk und Speckstein vor; in keinem Falle konnte ein Bindemittel (Sirup) zur Fixierung des Mineralübersuges gefunden werden. — Von den

9 mit Talk und SO_2 behandelten Proben enthielt eine 0,006%, SO_2 und 0,22%, Talk, 5 Proben enthielten 0,23—0,39%, Talk und 0,044—0,052%, SO_2 , 3 Proben 0,49—0,78%, Talk und 0,041—0,058%, SO_2 . — Von den 2 Graupenmustern, die nur geschwefelt waren, enthielt die eine 0,008%, die andere 0,032%, SO_2 . SO_2 ließ sich erkennen, wenn man ein Löffelchen voll Graupen kurze Zeit kaute und nun gegen die Nasenlöcher hauchte. Der Nachweis konnte ferner durch Dialyse des wss. Graupenextraktes geführt werden; im Dialysat war SO_2 , H_2SO_4 und etwas HCl zu finden. Die SO_2 auf den Graupen ist in anorganischer Verb., im wesentlichen als Kaliumsals, vorhanden. Die Behandlung der Graupen geschieht wahrscheinlich in der Weise, daß sie zuerst mit einer Base (hier K_2CO_3 oder KOH) gewaschen und dann mit einem großen Überschuß von SO_2 zusammengebracht werden. Oder es wird eventuell eine mit SO_2 gesättigte Lsg. von K_2CO_3 verwendet.

Den *qualitativen Nachweis der SO_2* , führt Vf. so, daß etwa 10 g Graupe in einem 100 cem fassenden Kőlbchen mit weitem, kurzem Hals mit etwa 5 cem H_3PO_4 (D. 1,12) zusammengebracht und verstőpselt werden. Nach 5—10 Minuten wird der Kork gelőftet; hierbei zeigt sich der charakteristische Geruch oder die Entfärbung von Jodstärkepapier oder Blaufärbung eines mit Ferrichlorid und rotem Blutlaugensals imprägnierten Papiers. — Für die quantitative Best. der SO_2 ist das Austreiben derselben mit CO_2 bei Ggw. von H_3PO_4 und unter Anwendung von Wärme empfehlenswert; die übergegangene SO_2 wird durch Jodlsg. zu H_2SO_4 oxydiert und als solche bestimmt.

Das Talkumieren, bei dem nicht mehr als 0,3% Talkum verwendet wird, lassen Vf. als zulässig zu. Dagegen sprechen sie sich gegen die Zulässigkeit des Schwefelns aus. (Arch. f. Hyg. 59. 313—36. Prag. K. K. Unterr.-Anst. f. Lebensmittel [Deutsche Univ.])

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

G. Ampola und S. de Grazia, *Über die Einwirkung von Fluorcalcium auf versuianische Böden*. Im Anschluß an frühere Vers. von AMPOLA (Gaz. chim. ital. 34. II. 156; C. 1904. II. 1006) berichten Vf. über weitere Unters. auf dem Versuchsfelde. Ein Zusatz von Fluorcalcium zum Boden erhöhte in allen Fällen den Ertrag und die Menge des assimilierbaren Kaliums. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 590—92. 1906. Portici. Agrikultur-chem. Lab.)

ROTH-Cöthen.

K. Andriik, *Nährstoffverbrauch der Rübe im ersten Jahre der Vegetation und seine Beziehung zum Zucker in der Wurzel*. Vierjährige vergleichende Düngungsvers. auf 1 ar großen Versuchspartellen haben das Material geliefert, aus denen Vf. zunächst für den *Stickstoff* den durchschnittlichen Verbrauch pro 1 ha, seine Verteilung in der Wurzel und im Blattwerk und sein Verhältnis zum Zucker für eine Ernte von 800 Zentnern Rüben berechnet. Die Hauptergebnisse dieser Unters. sind folgende: Der N-Verbrauch hängt von der Menge des den Pflanzen im Boden und im Dünger zugänglichen N, von der Witterung und von der Samensorte ab. Der unerläßliche N-Verbrauch, der bei unter N-Mangel gestőchteten *Zuckerrüben* beobachtet werden kann, ist nicht bei allen Samen gleich; er schwankte zwischen 115—166 kg u. betrug im Mittel 140 kg N für eine Ernte von 800 Zentnern. Eine so hohe Ernte wird jedoch in diesem Falle nur unter besonders günstigen Boden- u. Witterungsverhältnissen erzielt. Der Luxusverbrauch an N ist sehr schwankend und betrug für 800 Zentner 150—250 kg, bei abnormaler Trockenheit sogar 350 kg. In der Rübenwurzel lagern sich nur 34—52% des Gesamtverbrauchs an N an. Je größer der N-Verbrauch ist, ein umso kleinerer Prozentsatz sammelt sich in der

Regel in der Wurzel an. Das Verhältnis des Zuckers zum N-Verbrauch ist keine konstante Größe; 1 Tl. N reichte zur B. von 16—71,6 Tln. Zucker aus, bei unerlässlichem N-Verbrauch im Mittel zur B. von 46,7—64,2 Tln. Zucker. Manche Samen verbrauchen unter gleichen Umständen mehr N als andere; daher sind diejenigen Samen für Zuckerfabrikszwecke sicher geeignet, die auch unter dem Einflusse einer ausgiebigen N-Düngung Pflanzen mit hochsuckerhaltigen und wenig N haltigen Wurzeln liefern. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 149—78. Dezember 1906. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.)

MACH.

W. Bartoš, *Einige Beobachtungen an der Zuckerrübe in dem abnorm trockenen Jahre 1904*. Die Rübenwurzeln zeigten in dem ausgedörrten und vielfach steinharten Boden eine ganz abweichende Gestalt von teils ovalem, teils polygonalem Querschnitt. Neben Rüben mit grünem, frischem Kraut standen solche mit sum Teil ganz verdorrtem Blattwerk, was besonders bei Rüben mit flach ausgebreiteter Blattkrone der Fall war. Von den *Mutterrüben* ging 1904 ein bemerkenswert geringer Prozentsatz zugrunde, was darauf zurückzuführen ist, daß sie nur einen kleinen Teil ihrer Reservestoffe zum Aufbau des oberirdischen Teiles verwenden konnten. Die Mutterrüben waren dementsprechend auch ungewöhnlichuckerreich und viel weniger verholzt als sonst. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 188—91. Dezember 1906. Dobrowie.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Wulff, *Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Krystalle. II. Abhandlung*. (Fortsetzung von Z. f. Krystall. 36. 1—28; C. 1902. I. 1248). Im Verfolg seiner Studien, ein Gesetz aufzufinden, das die optischen Konstanten der isomorphen Mischkrystalle als Funktion derjenigen ihrer Komponenten erkennen ließe, beschäftigte sich Vf. mit den Mischkrystallen von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$, sowie Rb_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$. Eine lineare Beziehung zwischen den Hauptbrechungsindices der Mischkrystalle u. denen der Endglieder der Mischungsreihe konnte nicht aufgefunden werden; deshalb kann ein Mischkrystall nicht optisch als Aneinanderstellung der Teilchen seiner Komponenten aufgefaßt werden, wie es mechanisch auf Grund der D.-Verhältnisse möglich ist. Eine Theorie der optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen wird die den Mischkrystall bildenden Molekeln und den umgebenden Lichtäther in Betracht ziehen müssen. Immerhin sind die Abweichungen von der erwähnten linearen Beziehung so klein, daß man qualitativ und manchmal fast quantitativ die optischen Eigenschaften der Mischkrystalle aus denen ihrer Komponenten voraussehen kann. Die Frage nach der Natur der Feldspatreihe kann nicht nach den optischen Eigenschaften ihrer Glieder gelöst werden. Als einziges Kriterium bleibt die Stetigkeit der Änderung der optischen Eigenschaften mit der Zus. der einzelnen Glieder der Reihe übrig, ob aber diese Änderung so vor sich geht, wie sie in einer isomorphen Mischungsreihe gehen soll, steht dahin. (Z. f. Krystall. 42. 558—86. 11/1. Warschau.)

ETZOLD.

G. Hlawatsch, *Krystallmessungen*. 1. *Raspit* von Brokenhill. Vf. fand 1,3475:1,1151', $\beta = 72^\circ 17'$. HUBSAK an Material von Sumidouro 1,3440:1,1136. — 2. *Vogtit* nennt Vf. dünntafelige, bald unregelmäßig sechseckige, bald nach der Prismensone gestreckte Krystalle, die in Höhlungen von Schlacken — eine vom Germaniasmelter, einem Bleihochofen bei Salt Lake City — saßen. Magnetitstaubverunreinigungen machten eine Analyse unmöglich, qualitativ wurde reichlich Mn gefunden. D. 344. Die Krystalle sind triklin, 0,51826:1:1,11588, $\alpha = 93^\circ 26' 30'$,

$\beta = 103^\circ 59' 12''$, $\gamma = 83^\circ 50' 8''$, vielleicht stellen sie ein Glied der von VOGT erkannten triklinen Modifikation der Verb. (Mg, Fe, Mn) SiO_3 dar, mit dem Rhodanit oder Cubingtonit können sie nicht identifiziert werden. — 3. *Dibromoxydesoxybenzoesäure* $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{OH} + 1 \text{ aq.}$ GLASSNER Darsteller. Monokline Säulen, 1,67719: 1:1,36272. (Z. f. Krystall. 42. 587—95. 11/1. Wien.) ETZOLD.

E. H. Büchner, *Die Zusammensetzung des Thorianits und die relative Radioaktivität seiner Bestandteile*. Analysen des Thorianits sind von DUNSTAN u. BLAKE und von mehreren Chemikern im Laboratorium von RAMSAY ausgeführt worden. Es erschien jedoch eine nochmalige sorgfältige Analyse wünschenswert, bei welcher gleichzeitig die relative Aktivität jedes analytisch getrennten Bestandteils im Elektroskop bestimmt wurde, und zwar einen Monat nach seiner Abscheidung. Die Ergebnisse werden tabellarisch wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß die gesamte Aktivität an dem in HNO_3 löslichen Teil haftet, und daß in diesem alle Niederschläge mit Ausnahme des Al merklich aktiv sind. Der aktive Bestandteil der Eisengruppe ist also in NaOH unl.; wahrscheinlich ist es Radiothorium. Die Aktivitäten einiger Niederschläge veränderten ihren Wert mit der Zeit, andere blieben konstant. Besonders starke Aktivitäten kamen zwei nicht näher definierten Stoffen zu, von denen das eine ein Platinmetall zu sein scheint, während das andere im Filtrat der Ammoniakgruppe auftritt. Es wird durch Na-Phosphat niedergeschlagen, ähnlich wie ein sehr stark aktiver Bestandteil des Thoriumoxyds, den RUTHERFORD einmal beobachtet hat (J. Chem. Soc. London 81. 345; C. 1903. I. 964). (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 385—91. 20/12. [8/11.*] 1906. London. Chem. Lab. University College.) SACKUR.

Erich Kaiser, *Über Bauxit und lateritartige Zersetzungsprodukte*. Basalte des Niederrheingebiets enthalten bauxitartige Verwitterungsprodd. So ist der Basalt vom Kuckstein bei Oberkassel in eine leicht zerreibliche, hellgelbbraune M. umgewandelt, auf deren Klüften sich Brauneisenstein abgesetzt hat. Die Struktur des Gesteins ist erhalten geblieben, Hydrargillitschüppchen sind spärlich. 1. Frisches Gestein, 2. Zersetzungsprod., 3. davon in HCl l. Gleiche Verhältnisse zeigten sich an der Bramburg im Solling (4. frisches, 5. zersetztes Gestein). Alle Vorkommen zeigen Al_2O_3 , teilweise auch Fe_2O_3 -Anreicherung, desgleichen solche an K_2O . Die amorphe Substanz ist wahrscheinlich wasserhaltiges Tonerdesilicat, ein Zwischenprod. zur Hydrargillit- oder Bauxitbildung. Die Bauxitbildung erfolgt wahrscheinlich, indem CO_2 -haltige Wässer erst den Feldspat, dann die anderen Silicate in H_2O -haltiges Tonerdesilicat und alkal. Wässer dieses in Tonerdehydrat umwandeln. Das Tonerdesilicat besitzt adsorptionsartige Eigenschaften, denen die K_2O -Anreicherung entspricht. Das reine Aluminiumhydroxyd besitzt diese Eigenschaft nicht, den Bauxiten fehlt das Kali. Das Tonerdesilicat entspricht den Kolloiden, das Hydrat

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	42,42	0,48	13,43	6,40	6,49	—	11,00	11,05
2.	39,60	1,52	25,19	14,73	0,01	0,07	0,24	1,90
3.	0,19	0,42	13,54	10,17	—	—	0,07	1,50
4.	47,97	1,92	13,57	2,89	8,42	—	8,67	8,43
5.	42,68	4,51	30,34	2,67	—	—	0,14	1,09
	Na_2O	K_2O	H_2O	SO_3	P_2O_5	CO_2	Summe	D.
1.	2,75	0,52	1,20	0,17	0,55	3,17	99,63	2,96
2.	0,65	2,35	13,07	0,15	0,67	—	100,15	2,45
4.	3,37	2,01	2,18	0,07	0,51	—	100,01	
5.	0,54	1,50	15,99	0,31	0,38	—	100,15.	

den krystalloiden Stoffen VAN BEMMELSEN. (Z. Dtsch. Geol. Ges. 56. Monatsberichte 17—23; Z. f. Krystall. 42. 638—39. 11/1. Gießen. Ref. KAISER.) ETZOLD.

E. Glasser, *Das neue Mineral Nepouit, ein wasserhaltiges Magnesiumnickelsilicat*. Das aus Nepoui in Neu-Caledonien stammende Mineral bildete feinkrystallines Pulver auf den die Lücken zwischen Peridotitblöcken ausfüllenden Nickelerzen, in einem Falle überkrustete es auch in wurmförmigen Gestalten oder gedrehten Prismen schwach perlmutterglänzend die Wände eines kleinen Kamins in einem derartigen Block. Auf Grund der unten angegebenen Analysen hat es die Zus. $3\text{SiO}_2, 3(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bildet hexagonale Tafeln oder Prismen, seine D. schwankt zwischen 2,47 und 3,24, die Härte zwischen 2 und 3, die Farbe je nach dem Ni-Gehalt zwischen lebhaftem Grün und mattem Gelbgrün. Es ist etwas dichroitisch, zweiachsig, deutlich doppeltbrechend, behält letztere Eigenschaft auch beim Glühen bei, wird aber dann opak. Am ähnlichsten ist es BREITHAUPTS Connarit, wenn aber dessen Analyse sich auf reines Material bezieht, so muß der Nepouit als selbständiges Mineral, als nickelführender Antigorit gelten, der bis jetzt wahrscheinlich immer für Noumeit oder Garnierit gehalten worden ist:

H ₂ O	SiO ₂	NiO	MgO	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	Summe
10,61	33,03	46,11	6,47	2,20	Sp.	1,39	99,81
12,31	32,36	50,70	3,00	0,62	Sp.	0,69	99,68.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1173—75. [24/12.* 1906].)

HAZARD.

E. Kalkowsky, *Die Markasit-Patina der Pfahlbaunephrite*. Patina, durch Imprägnation mit Markasit entstanden, fand Vf. an vielen Beilen, aber nur solchen, die aus Pfahlbauten stammen. Selten erscheint der Markasit in Wolken feinsten Staubes, meistens sind es größere Körnchen, die zu Krystallaggregaten, Skeletten und charakteristischen Ringelchen angeordnet sein können. Eisensulfid ließ sich auch chemisch nachweisen. Seine B. erklärt sich aus dem Vorkommen im Moorboden der Pfahlbauten. Jadeit- u. Chloromelanitbeile waren meist nur überkrustet und ohne Patinierung. (Abhandl. der naturwiss. Ges. Isis in Dresden 1904. 51 bis 60; Z. f. Krystall. 42. 666. 11/1. Dresden. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

O. Mann, *Zur Kenntnis ergebirgischer Zinnerzlagerstätten*. Genetisch wichtig ist, daß die Topasierung keinen Einfluß auf die Zinnsteinführung hat. Der Zinnstein ist bei der Verkieselung des Gesteins mitgebracht, während die Einwanderung von Topas an einzelnen Stellen erst sekundär stattgefunden hat. (Abhandl. der naturwiss. Ges. Isis in Dresden 1904. 61—73; Z. f. Krystall. 42. 639—40. 11/1. Dresden. Ref. KAISER.) EDZOLD.

E. Düll, *Ergebnisse petrographischer Studien an Eruptivgesteinen und kontakt-metamorphen Sedimenten aus dem rheinpfälzischen Gebiet zwischen Glan und Lauter*. Die *Cuselite* (bisher als Melaphyre bezeichnet) haben Tonschiefer, Sandsteine, Quarkonglomerate kontaktmetamorph umgewandelt. Die Paragenese der Neubildungen (Quarz, Sericit, Calcit, Turmalin, Titanit, Rutil) in manchen dieser kontaktmetamorphen Sedimente deutet auf Pneumatolyse mit den Hauptgasen H₂O und CO₂ unter Druck bei hoher Temperatur. Im Cuselit ist der Orthopyroxen meist vollständig in Chrysotil (schöne mikroskopische Pseudomorphosen) umgewandelt unter Fe₂O₃-Abscheidung. Schon makroskopisch läßt sich die Kaolinisierung der Feldspate erkennen. (Geogn. Jahreshefte 17. 235—47; Z. f. Krystall. 42. 656—57. 11/1. München. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Charles Moureu und Robert Biquard, Über die Fraktionierung der seltenen Gase der Mineralwässer. Heliumgehalt. Vff. haben nach dem Verf. von DEWAR (Ann. Chim. Phys. [8] 3. 5; C. 1904 II. 637) die Gase von 33 Mineralquellen, deren Argongehalt bereits von MOUREU (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1155; C. 1906 II. 156) bestimmt worden ist, bei niedriger Temperatur mittels Holzkohle fraktioniert und den Heliumgehalt ermittelt. Neon war nur in Spuren vorhanden. In einigen Quellen, vor allem in derjenigen von Maisières, war im Gasspektrum die gelbe Linie des Kryptons deutlich wahrnehmbar. Der Heliumgehalt der verschiedenen Quellen wechselte beträchtlich, sowohl im Verhältnis zum Gesamtgasgehalt, als auch im Verhältnis zum Gehalt an seltenen Gasen. In einigen Quellen war der Heliumgehalt ein recht hoher. So enthielten 100 ccm Gesamtgas der Quelle von Eaux-Bonnes 0,613%, von Saint-Honoré 0,91%, von Nérès 1,06%, u. von Maisières sogar 5,34% Helium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 795—97. [19/11. 1906.] DÜSTERREHN.)

F. Henrich und Günther Bugge, Weitere Mitteilungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen (cf. Z. f. angew. Ch. 18. 1011; C. 1905 II. 289). Auch die Gase des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle enthalten Ra-Emanation. In den Spektren ist He zunächst nicht nachzuweisen, erst wenn man die Gase nach DEWAR bei -180° teilweise von Kohle absorbieren läßt. Gekühlte Sidosblende leuchtet, wenn ein langsamer Strom von Kochbrunnengas, das von CO, befreit ist, darüberstreicht. Die Aktivität der Wiesbadener Quellwässer wird neu bestimmt und der Sättigungsstrom angegeben; das Maximum ist $96,6 \times 10^{-3}$ E.S.E. (Quelle des Dr. KURZ; Temperatur 42°). Die Zahlen schwanken etwas; doch sind die Ursachen der Schwankungen nicht bekannt. Die Vff. stellen zum Schluß die Radioaktivität der Thermalwässer von Baden-Baden, Karlsbad, Gastein und Wiesbaden zusammen. (Z. f. angew. Ch. 20. 49—51. 11/2. 1907. [2/11. 1906.] Erlangen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

C. Jos. Güllöb, Ein neuer Apparat zur Untersuchung armer Gase durch Absorption. Die Konstruktion des App. (vgl. Fig. 12) beruht auf dem Gegenstromprinzip. Durch fortgesetzte Waschung mit stets frischer Absorptionsflüssigkeit wird ermöglicht, selbst in geringer Menge vorhandene Gase in kurzer Zeit zu binden. Die Waschflüssigkeit tritt bei der Kappe *c* durch kleine Löcher in die hohle Spindel *e* ein. Letztere ruht unten in einem von einer Glaskalotte gebildeten Lager, oben lagert sie in der Kappe *e*. Die Fl. gelangt durch die Arme *d* in die Kugelgefäße *A* u. *A'* (*A* ist bei *b* durch Hg abgedichtet) und setzt infolge ihrer Reaktionswrg. beim Austritt die Spindel in lebhafte Drehung. Das zu untersuchende Gas tritt bei *f* ein, tritt unter der Kalotte aus, umspült diese, begegnet der herabrieselnden, feinverteilten Waschflüssigkeit u. tritt in inniger Berührung mit derselben bleibend durch den dünnen Hals *g* in *A* ein, woselbst wieder reines Absorptionsmittel zufließt. Das Gas entweicht schließlich durch *h*. In der Flasche *K* sammelt sich die Waschflüssigkeit an. Ein Überlauf *m* verhindert den Eintritt des Gases in *K*. Der ganze App. ist in einem Gestell montiert; die Flasche *K* ist zwecks Titration der Waschflüssigkeit leicht abnehmbar. (Chem.-Ztg. 30. 1302. 29/12. 1906. Heidelberg.)

GEITZ.

E. Argyriadès, Apparat für die Bestimmung der schwefligen Säure. Der App. besteht aus einem graduierten Rohr, das unten mit einem Niveaugefäß verbunden ist und am oberen Ende einen Zweiweghahn trägt, an den ein schalenförmiger Trichter angeschmolzen ist. Man beschickt das mit Hg gefüllte Meßrohr durch die

seitliche Bohrung des Hahns mit dem zu untersuchenden Gas, ermittelt das Volumen bringt in den Schalentrichter eine abgemessene Menge titrierter Jodlg., läßt unter Heben des Niveaurohres 100 ccm des eingeschlossenen Gases langsam in die Jodlg. eintreten und mißt den Überschuß an Jod durch Thio-sulfatlg. zurück. Der App. ist nach Entleerung des Schalentrichters sofort zu einer neuen Best. zu benutzen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 511—12. Okt. 1906.) MACH.

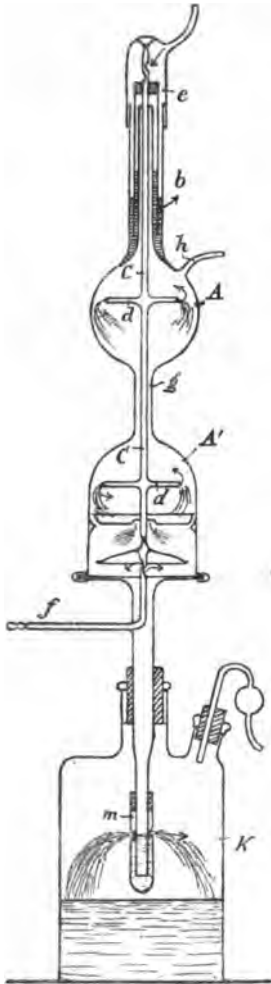


Fig. 12.

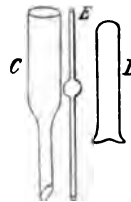


Fig. 13.

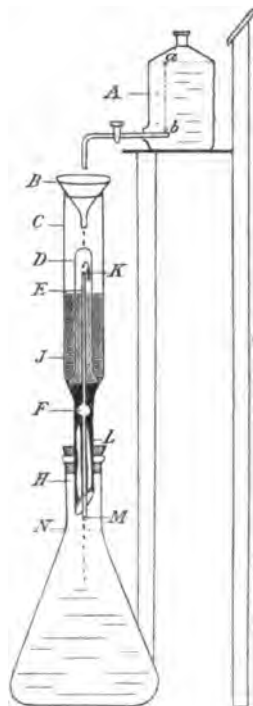


Fig. 14.

M. Godfrin, Neuer Extraktionsapparat zur Bestimmung des Wasserlöslichen in Leder. Die Einrichtung des App. zeigen Figg. 13 u. 14. *A* ist eine Flasche von 600 ccm Inhalt mit einem Ausflußrohr, das durch einen Hahn abgesperrt werden kann; die durch die Niveaudifferenz *a—b* bezeichnete Menge W. beträgt 530 ccm. *B* Einfülltrichter. *C* Extraktionsgefäß. *D* abnehmbare Kappe. *E* capillares Rohr

mit Kugel *F* als Stopfen. *H* Sammelgefäß von 500 ccm Inhalt. *I* Gestell für 4 App. *J* Lederpulver. *K* Überlauföffnung. *L* Luftaustrittsloch. *M* Abflußöffnung. *N* 500 ccm-Eichstrich. — Nachdem man 10 g grobes, getrocknetes und entfettetes Lederpulver bei *J* eingebracht hat, läßt man aus *A* 30 ccm W. hinsuffießen, wobei noch kein Abfließen durch *K* eintreten darf. So läßt man zum Einweichen des Leders 24 Stdn. lang stehen und wäscht dann aus, indem man tropfenweise die noch in *A* enthaltenen 500 ccm W. ausfließen läßt, was 2 Stdn. in Anspruch nehmen soll. Von *C* tritt das W. durch am unteren Rande angebrachte bogenförmige Ausschnitte in *D* hinein, bis die Höhe von *K* erreicht ist. Für die Extraktbest. von Quebracho bringt man vor diese Ausschnitte mittels Watte und reinen Sandes ein Filter an. Der App. ist bei DECOCK, rue de la Blanchisserie, Brüssel, zu beziehen. (Collegium 1906. 415—16. 24/11. [11/10.] 1906.) FRANZ.

Eduard Salm, *Studie über Indicatoren*. (Kurzes Ref. nach Z. f. Elektroch. s. C. 1906. I. 871.) Nachzutragen ist: Die Herst. der Standardlsgg. von genau definiertem H^+ -Ionengehalt für die FRIEDENTHALsche Methode der Best. der Acidität einer Lsg. und für Affinitätsmessungen nach demselben Verf. geschieht im allgemeinen durch Verdünnen von KOH oder HCl. Die Lsgg. mit Konzentrationen in der Nähe des Neutralpunktes jedoch werden besser durch Mischen von $\frac{1}{10}$ -n. Na_2HPO_4 -Lsg. (H^+ -Konzentration $1,3 \cdot 10^{-9}$ mit $\frac{1}{10}$ -n. $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ($H^+ = 9,3 \cdot 10^{-9}$) hergestellt. Der Gehalt der Standardlsgg. an H^+ wird durch Gaskettenmessung bestimmt. In folgender Tabelle sind die Indicatoren angegeben, die bei den verschiedenen H^+ -Konzentrationen eben Farbumschlag erfahren:

[H^+]	Indicator	Farbumschlag
2-n. H^+	Mauvein	gelb-grün
1-n. H^+	Mauvein	grün-grünblau
$1 \cdot 10^{-1}$ -n. H^+	Mauvein	grünblau-blau
$1 \cdot 10^{-2}$ -n. H^+	Mauvein	blau-violett
$1 \cdot 10^{-3}$ -n. H^+	Kongorot	blau-violett
$1 \cdot 10^{-4}$ -n. H^+	Kongorot	violett-scharlach
$1 \cdot 10^{-5}$ -n. H^+	alizarinsulfosaures Na	braun-rot
$1 \cdot 10^{-6}$ -n. H^+	Rosolsäure	hellbräunlich-rosa
$1 \cdot 10^{-7}$ -n. H^+	Rosolsäure	rosa-rot
$1 \cdot 10^{-8}$ -n. H^+	Phenolphthalein	farblos-rosa
$1 \cdot 10^{-9}$ -n. H^+	Phenolphthalein	rosa-rot
$1 \cdot 10^{-10}$ -n. H^+	α -Naphtholbenzoin	grün-grünblau
$1 \cdot 10^{-11}$ -n. H^+	Tropäolin	grüngelb-orange
$1 \cdot 10^{-12}$ -n. H^+	Trinitrobenzol	farblos-orange
$1 \cdot 10^{-13}$ -n. H^+	Benzopurpurin	gelb(rot)-rosa
$1 \cdot 10^{-14}$ -n. H^+	Safranin	rosenrot-violett

Mit Hilfe dieser Tabelle kann man den H^+ -Ionengehalt einer beliebigen Fl. ermitteln.

Für die Verwendung der Indicatoren in der Maßanalyse sind die vom Vf. bestimmten Dissoziationskonstanten der Indicatoren u. die obige Tabelle von Wichtigkeit. Für Lsgg. schwacher Elektrolyte sollte man den Hydrolysegrad und die ungefähre H^+ -Konzentration berechnen und dann nach obiger Tabelle den Indicator bestimmen, der für die Titration der betreffenden Lsg. am günstigsten ist. (Z. f. Physik. Ch. 57. 471—501. 21/12. 1906. Aachen. Anorgan. und elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BRILL.

N. Schoorl, *Über Farbindicatoren*. In Fortsetzung seiner Arbeit S. 300 be-

spricht Vf. das Verhalten der Farbindicatoren gegenüber reinem W. bei Zimmertemperatur und bei Erwärmung. Die Ergebnisse der experimentellen Unters. finden sich in folgender Tabelle:

Indicator	Zwischenfarbe	Farbe in reinem W. von Zimmertemperatur	Farbe, die die Leg. mit Zwischenfarbe beim Erwärmen annimmt
Phenolphthalein . .	hellrosa	farblos	farblos
Propäolin 000 . . .	orange	gelb	gelb
Cureumin	braungelb	gelb	unverändert
Rosolsäure	orangerot	orangerot	unverändert
Lackmus	violett	violett	—
p-Nitrophenol	hellgelb	hellgelb	intensiv gelb
Lakmoid	violett	violett	blau
Congo	violett	rot	rot
Methylorange	orange	gelb	gelb

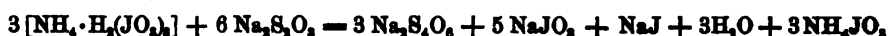
Das verschiedene Verhalten der Indicatoren in reinem W. erklärt sich leicht aus der Verschiedenheit ihrer Empfindlichkeitsquotienten $H:OH$, das Verhalten der Legg., die auf Zwischenfarbe eingestellt sind, beim Erwärmen aber erklärt sich mit der Veränderung, die derselbe Quotient infolge der gesteigerten Dissociation von H_2O -Molekülen erfährt. Bei Phenolphthalein z. B., dessen Leg. man mit etwas verd. Alkali versetzen mußte, um sie auf die Zwischenfarbe zu bringen, wächst das Prod. der Konzentrationen $H' \times OH'$, die Dissociationskonstante des W., durch Erwärmen auf 100° auf das 10- bis 100-fache. Diese Dissociation beeinflußt aber viel stärker die Konzentration der H' -Ionen als die ohne dies schon sehr große OH' -Konzentration. Die oben angegebene Veränderung von K ist aus der Gleichung VAN'T HOFFS für die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur ($K_{100} = 100 \cdot K_{20}$) u. aus Messungen von KOHLRAUSCH ($K_{100} = 10,3 \cdot K_{20}$) abgeleitet worden.

Vf. hat aber auch versucht, die Veränderung des Dissociationsgrades des W. beim Erwärmen dadurch zu bestimmen, daß er der auf Zwischenfarbe gebrachten Leg. von Dimethylaminoozobenzol und Congo bei Zimmertemperatur so viel Alkali zusetzte, bis sie dieselbe Farbe zeigt, wie vorher beim Erwärmen auf 100° . Unter der Voraussetzung, daß der Empfindlichkeitsquotient des Indicators selbst sich beim Erwärmen nicht verändert, fand Vf. so durch Berechnung der Dissociation aus der Menge zugesetzten Alkalis: $K_{100} = 25 K_{20}$. (Chemisch Weeblad 3. 771—80. 15/12. [Nov.] 1906. Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

E. Riegler, *Eine neue Substanz als Urmaß für die Jodometrie und Alkalimetrie*. Das Ammoniumtrijodat, $NH_4 \cdot H_2(JO_3)_3$, eignet sich nach Vf. vorzüglich für jodometrische und alkalimetrische Zwecke, da es kein Krystallisationswasser einschließt, nicht hygroscopisch, leicht umskrySTALLISIEREN und über H_2SO_4 vollkommen wasserfrei zu erhalten ist. Zu seiner Darst. löst man 100 g reine Jodsäure in 200 ccm W., filtriert, wenn nötig, fügt eine Leg. von 10 g reinem NH_4Cl oder eine Leg. von 3,1 g reinem NH_3 zu und läßt 24—48 Stdn. stehen. Man löst 100 g des so gewonnenen Salzes in 300 ccm sd. W., filtriert schnell und überläßt es der Krystallisation.

Zur Herst. einer $\frac{1}{10}$ -n. Leg. löst man 3,025 g des Trijodates in 100 ccm sd. W. und füllt auf 1 l auf. Die Leg. ist unbegrenzt haltbar. Zur Einstellung einer gleichstarken Thiosulfatleg. bringt man in einen Kolben 40 ccm W., 1 g KJ, 1 ccm HCl (D. 1,2) und genau 10 ccm der $\frac{1}{10}$ -n. Jodatleg. und titriert in üblicher Weise mit Thiosulfat. Aus 1 Mol. $NH_4 \cdot H_2(JO_3)_3$ werden durch KJ u. HCl 9 Mol. J_2 frei gemacht. Man kann die mit Stärkelag. versetzte Trijodatleg. auch direkt

mit Thiosulfat titrieren, bis die beim tropfenweisen Zusatz des Thiosulfates auftretende Blaufärbung endgültig verschwindet, bei welchem Punkte das Trijodat nach der Gleichung:



ersetzt ist. Man verwendet in diesem Falle eine Lösung von 27,234 g Trijodat in 1 l W. Da das Trijodat wie eine zweibasische S. wirkt, läßt es sich auch direkt zur Alkalimetrie benutzen. Man verwendet, weil n.- oder $\frac{1}{2}$ -n. Legg. nicht herzustellen sind, $\frac{1}{10}$ -n. oder $\frac{1}{100}$ -n. Leg. (54,468 bzw. 27,234 g in 1 l). Als Indikatoren können Luteol, Kongorot oder Diazonitranilinguajacöl dienen. Auf das durch NaOH neutralisierte Trijodat wirkt Thiosulfatlg. nicht mehr ein, man kann daher die zu bestimmende Base mit überschüssiger Trijodatlg. versetzen und den Überschuß in der oben angegebenen Weise mit Thiosulfat und Stärkelsg. zurückmessen. Die Einstellung einer $\frac{1}{10}$ -n. Säure mit Hilfe des Trijodates läßt sich auch auf gasvolumetrischem Wege bewirken, indem man das Trijodat auf Hydrasinsulfat wirken läßt und den entwickelten N in der früher (Z. f. anal. Ch. 42. 677; C. 1904. I. 538) angegebenen Weise bestimmt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 528—32. Oktober 1906. Vortrag, geh. auf dem Kongreß f. angew. Chem. in Rom.)

MACH.

Carl Friedheim und Otto Nydegger, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Bensidin*. Die Vff. besprechen die Verss. von VAUBEL (Z. f. anal. Ch. 35. 163; C. 96. I. 1211), von COUTURIER (Dissert. Tübingen 1897), von W. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1587; Z. f. angew. Ch. 16. 653; C. 1903. I. 1306; 1903. II. 462. 1209), von RASCHIG (Z. f. angew. Ch. 16. 617. 818; C. 1903. II. 462. 771), von DÜRKES (Z. f. anal. Ch. 42. 477; C. 1903. II. 964) und von KNORRE (Die Chem. Ind. 28. 2; C. 1905. I. 628. 901) (vgl. auch HUBER, C. 1906. I. 159; RASCHIG, 1906. I. 1046. D. Ref.) zur analytischen Verwertung der Bensidinsulfatfällung. COUTURIER hat — das ist wenig bekannt — vorgeschlagen, eine Bensidinlg., deren Wirkungswert gegen H_2SO_4 bekannt ist, im Überschuß zur Leg. des Sulfats zu geben, den Nd. abzufiltrieren und einen aliquoten Teil des Filtrats zu diazotieren,



den N zu messen und so den Überschuß der zugesetzten Bensidinlg., also auch das zur Umsetzung der H_2SO_4 verbrauchte Volumen zu ermitteln. — Die Nachprüfung der erwähnten und eigenen Verss. brachten die Vff. zu nachstehenden Schlußfolgerungen:

Bei der Fällung der Schwefelsäure als Bensidinsulfat können erhebliche Fehler auftreten, die sich aber unter bestimmten Versuchsbedingungen kompensieren und einer Ermittlung des dem theoretische entsprechenden Wertes für Schwefelsäure nicht im Wege stehen. — Als allgemein brauchbare, aus den angestellten Verss. sich ergebende Arbeitsmethode für die Best. der Schwefelsäure mittels Bensidin ergibt sich die folgende:

Die Schwefelsäure oder die saure Sulfatlg. wird so weit verdünnt, daß sie 0,1—0,2% H_2SO_4 enthält. Diese Leg. wird mit dem gleichen Volumen einer Bensidinlg. gefällt, welche durch Auflösen von 6,7 g Bensidinbase mit 20 ccm Chlorwasserstoffsäure 1,12 und Verdünnen mit W. auf 1 l hergestellt wird. Man saugt den Nd. nach 10—15 Minuten auf einer Filterplatte durch doppelte Papierschicht, deren Rand zu einem Wulst festgedrückt ist, ab, wäscht den vorläufig noch nicht stark abgesaugten Nd. nach 2—3maligem Ausspülen des Becherglases mit einem Teil des Filtrats mit 15—20 ccm k. W., spült zugleich die Filterwandungen ab, bringt Nd. und Filtrierpapier sorgfältig in einen Schottkolben, schüttelt darin so lange, bis sich ein gleichmäßiger Brei gebildet hat, fügt nach Abspülen des

Gummistopfens und des Halses Phenolphthalein hinzu, titriert nach dem Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH so lange, bis der neutrale Punkt nahezu erreicht ist, treibt durch 5–10 Minuten langes Kochen die CO_2 aus und titriert dann zu Ende. Der Farbumschlag tritt durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Lauge deutlich ein. — Zur Feststellung der absoluten Größe der Fehler durch Löslichkeit des Benzidinsulfats, sowie durch Adsorption von Benzidinhydrochlorid im Benzidinsulfat wäre die H_2SO_4 im Nd. durch Titration und die im Filtrat gebliebene mit BaCl_2 zu ermitteln. (Beispiel mit Berechnung s. Original.)

Anwendbar ist diese Methode für die Analyse aller Sulfate, falls keine Substanzen zugegen sind, die das Benzidin angreifen, und falls ferner nicht allzu große Mengen von anderen Salzen und Säuren zugegen sind. Soll in solchen Fällen die Best. ein brauchbares Resultat ergeben, so dürfen pro Molekül H_2SO_4 nicht mehr als ungefähr 10 Mol. HCl, 15 Mol. HNO_3 , 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalisalze und 1–2 Mol. Ferrieisen vorhanden sein. Nicht notwendig ist die Reduktion von Ferrieisen bei der beschriebenen Arbeitsweise in allen Fällen, wo pro Atom Eisen ein oder mehr Atome Schwefel vorhanden sind, und dies entspricht fast durchweg den in praxi vorkommenden Fällen. (Z. f. angew. Ch. 20. 9–22. 4/1. 1907. [2/8. 1906.] Bern. Anorgan. Lab. der Univ.)

BLOCH.

W. Graf zu Leiningen-Westerburg, *Die quantitative Bestimmung des Fluors in Boden und Gesteinen, in Pflansenaschen, insbesondere auch bei Rauchscheiden*. Nach der Chem.-Ztg. 26. 967–68; C. 1902. II. 1273 angegebenen Methode bestimmte Vf. den Fluorgehalt einiger Mineralien, nicht ganz reiner Fluorit von Grönland gab 52,83, bzw. 52,63% F, violetter Apatit von Minot, Maine, 3,85 u. 3,87%. Bei kieselensäurehaltigen Substanzen, Pflansenaschen, Mineralboden, Mineralphosphaten vertreibt Vf. die HF in geeigneter Weise durch Aufschließen mit saurem Kaliumsulfat. Siliciumfluorid wird durch Kalilauge absorbiert. Zunächst wird in dieser Lag. die Kieselensäure abgeschieden, dann Calciumfluorid und -carbonat, welches letztere mit Essigsäure getrennt werden. Im Calciumfluorid wird in der oben zitierten Weise das F bestimmt. So wurde das F ermittelt in einem Porphyrvwitterungsboden, in darauf gewachsenen Pflanzen, in Tonen, in Blättern und Nadeln, die unter dem Einflusse der Rauchgase von Ziegeleien standen. Arubaphosphat gab 1,81, Algierphosphat 1,90, Floridaphosphat 2,01% F. (Inaug.-Dissert. München 1904; Z. f. Krystall. 42. 664. 11/1. München. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

H. Pellet, *Allgemeine Bestimmung der Phosphorsäure in Form von Ammoniumphosphormolybdat*. In einer Besprechung der Arbeit von GRAFTIAU (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 315; C. 1906. II. 1737) weist Vf. darauf hin, daß die Unters. GRAFTIAUS' seine früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand bestätigen, und daß vom Vf. zuerst die Anwendung des Ammoniumcitrate zur Gewinnung eines reinen Nd. angegeben wurde. Bei der Ausführung des Verf. zieht Vf. das Erhitzen der Fällungsf. im Wasserbade vor und empfiehlt die Anwendung zweier ineinander gesteckter Filter, die vorher auf gleiches Gewicht gebracht sind, und von denen der äußere an der Spitze kurz abgeschnitten ist und nach dem Filtrieren abgewickelt wird; beide Filter machen so die gleiche Behandlung durch und brauchen vor der 1. Wägung nicht getrocknet zu werden. Für die Umrechnung des Ammoniumphosphormolybdates auf P_2O_5 schlägt Vf. den Faktor 0,0374 vor. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 525–28. Oktober. 1906.)

MACH.

A. H. Low, *Die technische Bestimmung von Antimon und Arsen in Erzen etc.* Vf. empfiehlt die folgende Methode, die bequemer ist, als die sonst üblichen

Destillationsmethoden, u. es gestattet, den Gehalt eines Erzes an Antimon u. Arsen in nicht mehr als $2\frac{1}{2}$ Stunden zu bestimmen.

1 g des Erzes wird in einer 150 ccm-Flasche oder einer bedeckten Kasserole mit 7 g KHSO_4 , 0,5 g Weinsäure u. 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und über freier Flamme zuerst vorsichtig, dann mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, bis aller freier S ausgetrieben, und die ausgeschiedene Kohle vollkommen oxydiert ist. Die Schmelze wird in schräg liegender Flasche erkalten gelassen, mit 50 ccm W., 10 ccm konz. H_2SO_4 und 2–3 g Weinsäure versetzt und kurze Zeit nahezu bis zum Sieden erhitzt. (Bei wirklichem Sieden können leicht As-Verluste eintreten.) Dann wird filtriert, mit h. W. ausgewaschen, das Filtrat mit h. W. auf ca. 300 ccm gebracht und in die warm erhaltene Fl. H_2S eingeleitet. Da As und Sb (durch den Weinsäuresatz) nur im dreiwertigen Zustande zugegen sind, werden sie schnell gefällt, gewöhnlich genügen 10 Minuten. Die abfiltrierten Sulfide werden mit H_2S -W. gewaschen, mit möglichst wenig h. W. in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von etwas farblosem Kaliumsulfid As_2S_3 u. Sb_2S_3 (ev. auch SnS) durch Erwärmen in Lag. gebracht. Die Lag. wird durch das zuletzt benutzte Filter filtriert und der Rückst. mit warmem W., das etwas farbloses Kaliumsulfid enthält, ausgewaschen. Sind nur geringe Mengen fremder Sulfide zugegen, so genügt gewöhnlich eine Extraktion. Das Filtrat wird in einer 300 ccm-Flasche mit 3 g KHSO_4 und 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und das Gemisch, zuletzt über freier Flamme, gekocht, bis aller freier S und der größere Teil der freien S. ausgetrieben sind. Die Schmelze wird in schräg liegender Flasche erkalten gelassen, mit 25 ccm W. und 10 ccm konz. HCl versetzt und zur Herbeiführung völliger Lag. erwärmt. Dann wird wieder abkühlen gelassen u. nach Zusatz von 40 ccm konz. HCl H_2S eingeleitet. Das ausgefällte As_2S_3 wird abfiltriert und Flasche und Nd. mit einem Gemisch aus 2 Volumen konz. HCl und 1 Volumen W. ausgewaschen. Das Filter ist vorher mit dem Säuregemisch zu befeuchten. Es befindet sich nun alles As auf dem Filter und alles Sb im Filtrate. Sie werden folgendermaßen weiterbestimmt.

Antimon. Das Filtrat wird mit dem doppelten Volumen W. verd. und H_2S eingeleitet. Das ausgefällte Sb_2S_3 wird abfiltriert und mit genügend H_2S -haltigem W. ausgewaschen, um alle HCl zu entfernen, in ein Becherglas gespült und durch Erwärmen mit W., das etwas Ammoniumsulfid enthält, in Lag. gebracht. Die Lag. wird in eine 300 ccm-Flasche filtriert, und das Filtrat in derselben Weise, wie vorher die Lag. des Sulfidgemisches mit 3–4 g KHSO_4 und 10 ccm konz. H_2SO_4 behandelt. Die abgekühlte Schmelze wird mit 50 ccm W. und 10 ccm konz. HCl versetzt, durch Erwärmen in Lag. gebracht und zur Vertreibung von etwa vorhandenem SO_2 einige Minuten lang gekocht. Dann werden noch 10 ccm konz. HCl zugesetzt, nach dem Abkühlen mit k. W. auf 200 ccm verd. und mit KMnO_4 -Lag., die in der üblichen Weise eingestellt ist, titriert. Etwa vorhandenes Sn ist als SnSO_4 zugegen und ohne Einfluß. Der Oxalsäurewert des Permanganats multipliziert mit 0,9532 gibt den Antimonwert.

Arsen. Das ausgefällte Sulfid wird mit H_2S -haltigem W. ausgewaschen, durch Erwärmen in NH_4S -haltigem W. gelöst und die Lag. wiederum in der früheren Weise mit 2–3 g KHSO_4 u. 5 ccm konz. H_2SO_4 behandelt. Die erkaltete Schmelze wird in 50 ccm W. gelöst u. vorhandene SO_2 durch Kochen entfernt. Die Lag. wird unter Anwendung von etwas Lackmuspapier als Indicator mit NH_3 schwach alkal. gemacht, mit HCl wieder schwach angesäuert und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann werden 3–4 g NaHCO_3 und etwas Stärkelag. zugesetzt und mit Jodlag. titriert, bis ein Tropfen eine starke, bleibende Blaufärbung hervorruft. Die Jodlag. wird durch Auflösen von 11 g Jod in etwas W., das 20 g KJ enthält, u. Verd. zum 1 hergestellt. Diese Lag. wird gegen As_2O_3 in der folgenden Weise eingestellt. 0,150 g As_2O_3 werden in 5 ccm konz. HCl durch gelindes Erwärmen ge-

löst, die Lag. wird in der oben beschriebenen Weise verd. und neutralisiert und schließlich mit der Jodlag. titriert. 1 ccm der letzteren entspricht ungefähr 0,003 g As. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1715—18. Dec. 1906. Denver. Colorado. ALEXANDER.

H. Robenstorff, *Die Bestimmung von Kohlendioxyd*. Mit dem früher beschriebenen App. (vgl. Chem.-Ztg. 30. 486; C. 1906. II. 482) kann man auch eine genaue und bequeme Best. dieses stark l. Gases ausführen. Konz. Salzsägg., insbesondere eine fast gesättigte *Natriumnitratlag.* (D. 1,35), absorbieren die über ihnen befindliche CO₂ viel langsamer als W., teils wegen des geringeren Lösungsvermögens für CO₂, vorwiegend aber wegen der ungleichen Veränderung der Dichte der Flüssigkeitsdeckschicht bei der Sättigung, und sie eignen sich daher besser als Sperrfl. Die in der Entwicklungssäure gel. bleibenden Gasmengen werden bequem und zuverlässig durch Magnesiumspäne angetrieben. Dazu muß bekannt sein, wieviel H von abgewogenen Mengen des Mg entwickelt wird. Absolut reines Metall würde ohne Verluste so viel ccm des feucht gesättigten Gases bei 18,1° unter Normaldruck liefern, wie mg davon gelöst werden. Die Abmessung der aus etwa 240 mg Mg unter den Umständen der anschließenden Best. zu entwickelnden H-Menge ist mit dem gleichen App. in wenigen Minuten ausführbar. Man bringt in den Entwickler 15 ccm verd. HCl (1:2), in den trockenen Hohlstopfen die gewogene Mg-Menge, läßt nach Druck- und Temperatenausgleich das Metall unter Kühlung in die S. fallen, die Fl. aus dem bis Null gefüllten Meßzylinder abrinnen, stellt bei eingetretenem Temperatenausgleich Niveaugleichheit her, liest ab und berechnet die geringe Verschiedenheit der mg- und ccm-Zahlen in ‰ der mg-Zahlen, womit die ccm-Zahlen für jede abgewogene Mg-Menge sofort angebbar sind. Für geänderte Druck- und Wärmeverhältnisse ist zu berücksichtigen, daß je $\frac{1}{4}$ mm Quecksilberhöhe eine Volumenänderung des Gases um 1‰ entspricht und auf 0,3° Temperaturverschiedenheit ebenfalls 1‰ und wegen der gleichzeitig veränderten Feuchtigkeit auf je 0,7° ein weiteres ‰ der Volumenänderung kommt.

Zur CO₂-Best. verwendet man den gleichen App. in etwas abgeänderter beweglicherer Form (vgl. das Original), bringt 20 ccm verd. S. in den Entwickler und in den Hohlstopfen zuerst die abgewogene Menge Carbonat, entwickelt das Gas, stellt wieder auf Niveaugleichheit ein, schließt den Hahn zum Entwickler, bringt dann in den Hohlstopfen ein mit einer gewogenen Mg-Menge versehenes Einsatzröhrchen und entwickelt H, der den CO₂-Rest austreibt; man läßt dazu den Hohlstopfen mehrmals voll S. laufen. Nach dem Ablesen unter Atmosphärendruck erhält man die Menge CO₂ durch Subtraktion der dem Mg entsprechenden H-Menge vom Gesamtgasvolumen. Man reduziert auf 19° und 760 mm Druck und zieht $\frac{1}{10}$, sowie $\frac{1}{100}$ des Volumenwertes von diesem selbst ab. Es entspricht dann 1 ccm

reduzierter CO₂, $\frac{9}{2 \cdot 100000} \times 1$ g Molgewicht. Für CO₂ selbst hat man dann den Faktor $\frac{1}{2} \cdot 0,00044 = 0,00198$; für K₂CO₃: 0,006224; für Na₂CO₃: 0,00477; für CaCO₃: 0,0045 etc. Es wurden so Werte für das Volumen der CO₂ gefunden, die $\frac{1}{100}$ kleiner sind als die theoretisch berechneten. — Die Korrektur der Abmessung von CO₂ im Zylinder über fast gesättigter NaNO₃-Lag. beträgt 1‰ des gefundenen Volumenwertes. (Chem.-Ztg. 30. 1114—15. 10/11. 1906. Dresden.)

BLOCH.

Caron und Raquet, *Dichotomischer Gang zur Trennung von Barium, Strontium, und Calcium*. Die von den Vf. ausgearbeitete Methode beruht auf der sukzessiven Fällung des Sr durch ein Chromat in essigsaurer Lag., des Ba durch ein neutrales Chromat in Ggw. von A., sowie des Ca durch Kaliumferrocyanid in Ggw. von NH₃ und A. — Bestiglich der Löslichkeit der 3 Chromate haben Vf. folgendes festge-

stellt. Das *Bariumchromat* ist unl. in W., Essigsäure und den Alkalichromaten, l. dagegen in HCl, HNO₃ und Chromsäure, teilweise l. in einem Gemisch von Dichromat und Essigsäure, ausgenommen in Ggw. einer gewissen Menge von Alkaliacetat. Die Ba-Salze werden also durch eine essigsaure Lsg. von Alkalichromat vollständig gefällt. Das *Strontiumchromat* ist teilweise l. in W., l. in den Mineralsäuren und Essigsäure. A. vermindert die Löslichkeit in W. beträchtlich. Die Sr-Salze werden also durch Alkalichromat in essigsaurer Lsg. nicht gefällt, wohl aber nach Neutralisation der S. durch NH₃ und Zusatz von 60–70%ig. A. *Calciumchromat* ist l. in W., SS. und verd. A. Die Ca-Salze werden also durch Alkalichromat weder in essigsaurer Lsg., noch nach Zusatz von NH₃ und A. gefällt. — Das zur Abscheidung des Ba dienende Reagens stellt man in der Weise her, daß man 100 g Ammoniumdichromat in W. löst, so viel NH₃ von 22° Be. (70–75 ccm) zusetzt, bis die Farbe der Lsg. deutlich gelb ist, darauf 50 ccm Eg. hinzugibt und mit W. auf 1000 ccm auffüllt.

Man fällt wie üblich nach Entfernung der Metalle der H₂S- und Schwefelammongruppe die Erdalkalien durch Ammoniumcarbonat in Ggw. von NH₄Cl aus, löst den Nd. in einigen ccm Essigsäure auf, erhitzt die Lösung zur Entfernung der CO₂ zum Sieden und versetzt sie mit einem Überschuß des Chromatreagens. Das Bariumchromat fällt aus. Man filtriert letzteres ab, versetzt das Filtrat mit kohlensäurefreiem NH₃, bis die Fl. eine blaßgelbe Farbe zeigt, gibt noch weitere 10 Tropfen NH₃ hinzu und vermischt die Fl. mit dem gleichen Volumen 60–70%ig. A. Das Strontiumchromat fällt aus. Man filtriert nach einigen Minuten und behandelt das Filtrat mit Kaliumferrocyanidlag. Kaliumcalciumferrocyanid fällt aus, vor allem, wenn man die Fl. nach vorherigem Zusatz von etwas NH₃ erhitzt. — Die Trennung ist eine sehr elegante und wird möglicherweise zu einer quantitativen sich ausgestalten lassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1061–69. 20/11. 1906.) DÜSTERBERG.

H. Cantoni und M. Rosenstein, *Über die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege. Jodkaliummethode*. Vff. haben die Methode systematisch studiert, um die günstigsten Titrationsbedingungen zu ermitteln. Die Verss. ergaben folgendes. Die Ggw. von wechselnden Mengen KJ beeinflusst das Resultat nicht. Dagegen ist es notwendig, bei der Einstellung einer Jodlag. mittels einer Kupfersalzlsg. von bekanntem Gehalt den Grad der Verdünnung der Lsg. und den Gehalt derselben an Essigsäure zu berücksichtigen. Die Ggw. von K₂SO₄, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ u. MnSO₄ beeinflusst das Resultat in nahezu gleicher Weise; die geringsten Unterschiede treten in Ggw. der 3 Alkalisulfate auf. — Die Titration des Cu mittels KJ liefert ausgezeichnete Resultate, wenn man unter bestimmten Bedingungen arbeitet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1069–73. 20/11. 1906. Genf. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.) DÜSTERBERG.

A. Wogrinz und Johann Kittel, *Über ein Verfahren zur raschen Bestimmung des Kupferulfat- und Schwefelsäuregehaltes in galvanoplastischen Bädern*. Vff. benutzen das von M. KRÜGER (die Gehaltsbest. der galvanischen Bäder etc., Berlin 1896, bei M. KRAYN) vorgeschlagene Verf. in folgender Weise: Eine abgemessene Menge des sorgfältig gemischten Bades läßt man in einen Meßkolben fließen und leitet in der Kälte einen kräftigen Strom H₂S ein. Ist die Ausfällung des CuS beendet, so verdrängt man den H₂S durch Luft und füllt das Meßgefäß auf. Einen Teil der Flüssigkeit gießt man durch ein trockenes Filter, entnimmt dem klaren Filtrat eine abgemessene Menge und titriert diese mit Lauge (Indicator: Methylorange). Die Titration ergibt bei säurefreier CuSO₄-Lsg. die im CuSO₄ an Cu gebundene Säuremenge, bei einer angesäuerten Sulfatlag. die Gesamt-H₂SO₄-Menge. Hat man zunächst die freie Säure durch Titration mit Lauge und Kongopapier be-

stimmt, so kann man aus dem Ergebnis dieser Best. und dem Resultat der Titration nach der Fällung mit H_2S wiederum den Gehalt der Leg. an $CuSO_4$ berechnen. Das Ende der Titration der freien S. läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit feststellen, wenn man gegen Ende der Rk. kräftig umrührt und die Verfärbung der Leg., sowie die B. nicht mehr zerteilbarer Flöckchen beobachtet. Das Kongopapier soll schwach feucht, auf einer weißen Unterlage glatt aufliegen; der aufgegebene Tropfen darf nicht mehr lila auslaufen. Vff. bringen eine Reihe von Beleganalysen, die dem Zweck entsprechend hinreichend genaue Resultate lieferten. (Chem.-Ztg. 30. 1300—1. 29/12. 1906.)

GEITZ.

D. A. Morton, *Die technische Bestimmung von Benzol im Leuchtgas*. Bei eingehender Prüfung der von DENNIS u. O'NEILL empfohlenen Ammonium-Nickelnitratmethode zur Best. von Benzol in Leuchtgas (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 503; C. 1903. II. 150) zeigte es sich, daß diese Methode durchaus unbefriedigende Resultate gibt. Da reines W. Benzol praktisch in demselben Maße absorbiert, wie Ammonium-Nickelnitratlg., scheint die Methode in Wirklichkeit auf der Löslichkeit von Benzoldampf in W. oder ammoniakhaltigem W. zu beruhen, während die Ggw. der Ni-Verb. keinen Einfluß ausübt. Die erhaltenen Resultate sind ungenau und variieren stark mit dem Bal.-Gehalte des Gases und der in der absorbierenden Fl. schon vorhandenen Menge Bzl. Dagegen wird Benzoldampf sehr leicht von konz. H_2SO_4 absorbiert. Vf. empfiehlt deshalb, bei der Best. von Bzl. in Leuchtgas konz. H_2SO_4 als Absorptionsfl. zu benutzen. Diese kann, ohne daß sie erneuert zu werden braucht, für eine große Anzahl von Best. benutzt werden. Die Resultate sind nach der 100. Best. noch ebenso genau, wie bei der ersten. Der durch die Absorption von Äthylen verursachte Fehler ist unbedeutend und kann leicht korrigiert werden. Spuren höherer Olefine würden allerdings veranlassen, daß der Benzolgehalt zu hoch gefunden wird, doch ergibt sich aus der Unters. einer großen Anzahl benzolreicher und benzolarmer Gase verschiedenen Ursprungs, daß dieser Fehler, wenn er überhaupt merkbar ist, nur klein sein kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1728—34. Dez. [Juni] 1906. Syracuse, N.Y., Lab. of the Solvay Process Co.)

ALEXANDER.

Chavassieu und Morel, *Über eine Farbenreaktion der reduzierenden Zucker, bewirkt durch m-Dinitrobenzol in alkalischer Lösung*. Zur Herst. des Reagenses löst man 1 g m-Dinitrobenzol in 100 ccm A. und setzt der Leg. 35 ccm 33%ige Natronlauge hinzu. Auf Zusatz von 10 ccm des Reagenses zu 20 ccm einer 1%ig. wss. Zuckerleg. tritt bei Maltose, Lactose, Dextrose, Galaktose oder Arabinose innerhalb 15 Min., bei Lävulose innerhalb 2—3 Min. Violettfärbung ein, während Legg. von Saccharose und Glykogen durch das Reagens nicht verändert werden. Verwendet man eine 0,1%ig. Zuckerleg., so tritt die Violettfärbung bei der Lävulose in weniger als 10 Min., bei den übrigen Kohlehydraten in $2\frac{1}{2}$ Stdn. ein. Aldehyde und Ketone ohne Alkoholgruppe bewirken eine rote Färbung, welche die violette verdeckt kann. Harnsäure gibt die gleiche Färbung, wie die reduzierenden Zucker. Albumine, Albumosen, Aminosäuren, Harnstoff und Kreatin stören die Rk. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 966—67. [10/12.* 1906].) DÜSTERB.

H. Pellet, *Über die verschiedenen scheinbaren und wirklichen Reinheiten, welche man bei dem gleichen Produkt errechnen kann. Änderungen des Verhältnisses von organischer Substanz zu Asche und des Salsquotienten nach der Analysenmethode*. Man gelangt bei Rohrzuckermelassen zu ganz verschiedenen Werten für die angegebenen Größen, je nachdem man die scheinbare oder wirkliche Trockensubstanz, den Zucker ohne oder mit Bleiacetatfällung, besw. nach CLERGÉT, und die reduzierenden Verb. direkt oder indirekt bestimmt. Bei Rübenmelassen ist auch auf

die Ggw. von Raffinose Rücksicht zu nehmen. Um einen Vergleich der Resultate von Unters. der Zuckerfabrikprodd. möglich zu machen, ist es daher unerlässlich, die befolgten Methoden genau anzugeben. Bei der Best. der Trockensubstanz in alkal. Prodd. ist auch die früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 105; C. 1906. II. 1293) erörterte Fehlerquelle zu beachten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. et Dist. 24. 460—65. Okt. 1906.) MACH.

H. Pellet, *Berechnung des Einflusses der Alkalität der Melassen auf das Verhältnis organische Substanzen zu Asche. Bestimmung der organischen Substanzen in den Säften und Sirupen.* Da die in CaO ausgedrückte Alkalität einer Melasse von angenommen 0,28% bei einem Verhältnis von $K_2O : Na_2O = 5 : 1$ 0,44% Alkali entspricht, u. 1 g freies K_2O die Trockensubstanz um 0,90 g vermehren kann (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 105; C. 1906. II. 1293), so berechnet sich im vorliegenden Fall eine scheinbare Erhöhung der Trockensubstanz um 0,4%. Wird daher der Einfluß der Alkalität bei Best. der Trockensubstanz nicht beseitigt, so wird unter Umständen eine nicht unwesentliche Änderung der wirklichen Reinheit der Melassen, sowie des Verhältnisses von organischer Substanz zu Asche bedingt. Dasselbe gilt für die vergleichende Best. der organischen Substanzen in den Säften und Sirupen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 465—67. Okt. 1906.) MACH.

H. Pellet, *Über die Bestimmung der Asche in den Melassen. Salzquotient und wirkliche Reinheit.* Für die Best. der Asche, deren genaue Ermittlung besonders für den Salzquotienten wertvoll ist, empfiehlt Vf. die schon lange bekannte, aber noch nicht überall angewandte Vermischung der Melasse (3 g) mit reinem Zucker (2 g), Verarbeitung des Gemisches mit etwas W. zu einer Paste und Zusatz der üblichen Menge H_2SO_4 . Die Verbrennung in der Muffel erfolgt leicht, und man erhält sehr weiße Aschen.

Anschließend erörtert Vf. den Wert des Salzquotienten für die Fabrikakontrolle und seine Beziehungen zur wirklichen Reinheit, sowie die Bedeutung eines ausreichenden u. geschulten Personals für die ständige Kontrolle des Betriebs. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 467—72. Okt. 1906.) MACH.

H. und L. Pellet, *Analysen der Zuckerrohrroh Zucker. Über den Einfluß des Bleiniederschlags. — Über die Notwendigkeit, die Inversion nach Clerget bei der Bestimmung des wirklichen krystallisierbaren Zuckers anzuwenden. Analyse eines ägyptischen Rohsuckers aus Zuckerrohr.* Weitere Vers. mit dem von HORNE (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 635. 638 und 1409; C. 1906. I. 969 u. II. 823) empfohlenen trocknen Bleisubacetat haben ergeben, daß durch die Zugabe des trocknen Salzes nach Auffüllung der Lag. auf 100 ccm die Fl. verd. und die Polarisation herabgesetzt wurde. Das Reagens wirkt, selbst wenn es nur in ausreichender Menge zugegeben wird, ebenso auf die Lävulose, wie das in Lag. zugesetzte Bleisubacetat. Für die Ermittlung des wirklichen krystallisierbaren Zuckers ist in Prodd. der Rohrzuckerfabriken stets die Inversion nach CLEGGET anzuwenden. Bei dem zu den Unters. verwendeten Rohsucker und bei einem Moskovadesucker wurden für die direkte Polarisation mit dem Bleind. und für die Polarisation nach genügendem Waschen des Bleind., also unter Beseitigung eines Einflusses dieses Nd., die gleichen Werte erhalten. Vff. empfehlen daher, sich ausschließlich an die von ihnen früher empfohlenen Untersuchungsweisen zu halten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 473—75. Okt. 1906.) MACH.

L. Pellet, *Allgemeine Formeln zur Berechnung der wirklichen Analysen aus*

den scheinbaren Analysen. Die früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 891; C. 1906. I. 1381) entwickelte Formel: $QP + (1 + R) \cdot P - 100 Q = 0$ gilt sowohl für die scheinbare wie für die wirkliche Analyse. Da für die Rübensuckerfabrikate der Salzquotient Q in beiden Fällen der gleiche bleibt, läßt sich durch Kombination der beiden Gleichungen und Eliminierung von Q die Formel:

$$P_1 = \frac{100 P \cdot (1 + R)}{100 (1 + R_1) + P(R - R_1)} \text{ ableiten, die eine Berechnung der wirklichen}$$

Reinheit (P_1) aus der scheinbaren (P) ermöglicht, wenn man das scheinbare und wirkliche organische Verhältnis (R u. R_1) für die Periode der Fabrikation kennt. Die wirklichen Grade Brix (B_1) berechnen sich aus den scheinbaren Graden (B)

nach der Formel: $B_1 = \frac{B \cdot P}{P_1}$, in welche für P_1 die vorhin angegebene Größe

einszusetzen ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. des Sucr. et Dist. 24. 476—78. Okt. 1906.)

MACH.

L. u. M. Pellet, *Analyse, Zusammensetzung und Futterwert der Zuckerfabrik-trockenpülpe* (von der gewöhnlichen Diffusion der Rüben stammend). Verfasser beschreiben den Untersuchungsgang, wie er sich für die Best. der Hauptbestandteile der getrockneten Diffusionschnittsel empfiehlt, erörtern die von den Vff. u. anderen Autoren ermittelte Zus. der Trockenschnittsel, ihren Futterwert, speziell im Vergleich zu frischen Schnittseln, und ihre Anwendung bei der Fütterung. Für die Herst. eines zuverlässigen Durchschnittsmusters ist die Zerkleinerung der mit der 4-fachen Gewichtsmenge W. angefeuchteten Trockenschnittsel mittels der Presse Sans Pareille (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1903. 780; C. 1903. II. 809) zweckmäßig. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 478—85. Okt. 1906.)

MACH.

H. und L. Pellet, *Die Bestimmung des Zuckers in der Trockenpülpe*. In den Trockenschnittseln finden sich oft reduzierende Zucker, welche die Polarisation beeinflussen, aber andererseits mindestens den gleichen Nährwert wie Rohrzucker besitzen. Da die Methode CLEGGET vielfach nicht ausreicht, ist die Gewichtabest. vor u. nach der Inversion vorzuziehen. Vff. empfehlen auf Grund ihrer Unters. folgende Arbeitsweise: Man bringt 9,75, bezw. 12,58 g der trocknen Pülpe, welche in Rücksicht auf das Volumen des unl. Markes (1 g Substanz = 0,5 ccm) bei Auffüllung auf 200 ccm 10, bezw. 13 g entsprechen, in einen 200 ccm-Kolben, gibt etwa 150 ccm W. und einige Tropfen Bleisubacetat zu, damit die Fl. nicht sauer reagiert, u. erhitzt im Wasserbade 15 Min. auf 80—85°, wobei der Zucker vollständig gelöst wird. Nach dem Erkalten fällt man mit ausreichenden, aber nicht zu reichlichen Mengen neutralen Bleiacetats, filtriert und polarisiert im 400 ccm-Rohr. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man nach H. PELLET (s. S. 71) den Zucker vor und nach der Inversion gewichtsanalytisch. Die k. wss. Digestion bietet für die direkte Unters. keine Vorteile u. ist zudem unsicher, sie läßt sich jedoch anwenden, wenn man die Trockenpülpe mit genau der 4-fachen Menge W. 10—15 Min. in Berührung läßt u. die M. durch die Presse Sans Pareille (s. vorst. Ref.) schickt. Die zugesetzte Menge W. ist entsprechend zu berücksichtigen. Die angegebene Methode ist für alle Arten von Trockenpülpe, auch für direkt getrocknete Zuckerrübenschnittsel anwendbar. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 486—90. Okt. 1906.)

MACH.

L. Leroy, *Bemerkung über die Berechnung der relativen Mittel bei der chemischen Kontrolle in der Zuckerfabrik*. An Stelle der von DELAMARE u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 775; C. 1906. I. 978) angegebenen Formeln verwendet Verfasser folgende, einfache und dieselben Resultate liefernde Formel:

$x = \frac{a+b}{2} + \frac{a-b}{2} \times \frac{A-B}{A+B}$. Die Bedeutung der einzelnen Größen ist die gleiche wie in der zitierten Arbeit. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 491. Okt. 1906. MACH.

Ch. Fribourg, *Einfluß des Invertzuckers auf das Saccharometer Briz*. Nach den bisherigen Tabellen für die D.D.^{17,5}_{17,5} der Saccharose, Glucose, Lävulose, Maltose und des Invertzuckers berechnet sich, daß nur Glucose die D. geringer beeinflußt als die Saccharose, und daß zur Herst. einer Leg. gleicher D. an Stelle von 10 g Saccharose 10,1 g Glucose, 9,96 g Lävulose, 9,95 g Invertzucker, bzw. 9,9 g Maltose erforderlich sind. Für die D.D.^{17,5}_{17,5} von 1,0197—1,1297 hat Vf. eine Vergleichstabelle für den Gehalt der Legg. an den einzelnen Zuckerarten in Volumen- und Gewichtsprozenten zusammengestellt. Besondere Versa. ergaben, daß 100 Invertzucker an Stelle von 100 bei Saccharose nur 98,92 auf dem Saccharometer anzeigen. Obwohl dies Ergebnis dem aus den älteren Tabellen abgeleiteten entgegengesetzt ist, läßt sich doch erkennen, daß der Einfluß des Invertzuckers auf das Saccharometer nur sehr wenig von dem der Saccharose verschieden ist, und daß daher die großen Unterschiede, die sich bei der Analyse der Fabriksprodd. von der Verarbeitung des Zuckerrohrs zwischen den scheinbaren und wirklichen Graden BRIZ ergeben, nicht auf den Gehalt an Invertzucker, sondern auf die fremden organischen und mineralischen Substanzen zurückzuführen ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 492—500. Oktober 1906.) MACH.

A. A. Bonnema, *Fettbestimmung in Rahm und Milch*. Zunächst gibt Vf. an, wie man mit Hilfe der D.-Best. den Prozentgehalt von Fett in Rahm u. Milch ermitteln kann. Hat eine bestimmte Untermilch, die nicht mehr als 0,025% Fett enthält, die D.¹⁵ 1,0355, Butterfett aber D.¹⁵ 0,9300, ist der Unterschied beider D.D. also 0,1055, so heißt das, daß jedes % Fett, das man zur Untermilch setzt, deren D. um 0,001055 erniedrigt, d. h. einen Einheitsunterschied in der 3. Dezimale hervorbringt. Ist a die Dichte der Untermilch, b des Rahms, so berechnet sich der Fettgehalt des Rahms nach der Formel: $v = (a-b) \cdot 100 : (a-0,93)$. Zur bequemeren Best. der D. des Rahms verd. Vf. 25 ccm mit W. auf 100 ccm und beachtet bei der Umrechnung, daß für destilliertes W. D.¹⁵ 0,999 ist. Des weiteren nimmt Vf. eine früher (Pharmaceutisch Weekblad vom 29/4. und 10/6. 1899; C. 99. II. 322) von ihm mitgeteilte Methode der Fettbest., die auf der Ausschüttlung der Milch mit Ä. beruht, gegen DEKKER (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1010; C. 1906. I. 287) in Schutz und betont, daß man Ä. von der D. 0,720 benutzen oder aber eine Korrektur anbringen muß. Im folgenden ist die Methode noch einmal kurz wiedergegeben. In einem 100 g-Fläschchen schüttelt man 10 ccm Milch mit 1,5 ccm Kalilauge (20 g KOH auf 100 ccm) u. fügt 25 ccm Ä., D.¹⁵ 0,720, hinzu, den man vorher auf die Temperatur der Milchmischung gebracht hat. Benutzt man mit W. gesättigten Ä., so entsprechen 25 ccm nur 24,5 ccm absol. Ä. Mit dem Ä. schüttelt man nun 5 Min. lang, wobei man das zugestopfte Fläschchen in der w. Hand hält, bringt das Fläschchen dann in k. W., gibt 2 g Tragacanth hinzu, schüttelt wieder, bringt es wieder in k. W., verdampft nun genau 10 ccm des Ä., trocknet den Rückstand bei 100° u. wägt ihn. Ist A das Gewicht des Rückstandes, so sind in 100 ccm Milch $A \cdot 25$, bzw. $A \cdot 24,5$ Fett. Dividiert man dieses Fettgewicht in g durch die D. der Milch, so erhält man den Prozentgehalt der Milch an Fett. Zwei Analysen müssen auf $\frac{1}{10}$ % stimmen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1342—47. 22/12. [Okt.] 1906. Apeldoorn.) LEIMBACH.

Fr. Kundrát und A. Rosam, *Pilsener Methode sur Bestimmung des Fettes in*

der Milch. Vf. arbeiten folgendermaßen: Das Butyrometer wird mit 11 cem der weiter unten angegebenen Lauge gefüllt, dann werden 0,5 cem Isobutylalkohol, den man zum Zwecke einer leichteren Ablesung mit etwas Sudanrot färbt, und endlich 10 cem Milch zugesetzt, verstopft und tüchtig durchgemischt. Hierauf stellt man das Butyrometer in ein auf 58—62° temperiertes Wasserbad und trägt Sorge, daß die Temperatur nicht unter 55° sinkt (da sonst die Fettausscheidung zu langsam vor sich geht, oder gar kein Fett an der Oberfläche der Fl. erscheint), und zentrifugiert dann. Die mit dieser gefahrlosen, sicheren und billigen Methode erhaltenen Zahlen sind ebenso genau, wie die nach der GERBERSchen Acid- oder Salmethode oder wie die nach dem SICHLERSchen Verf. (Sinacidmethode) erhaltenen. Die Zus. der Lauge, die an Ort und Stelle bereitet werden kann, ist: phosphorsaures Natrium 5 g, citronensaures Natrium (neutrales) 15 g, Kochsals 30 g, Atznatron 65 g. Das Ganze wird in 600 cem weichem W. gel. und eventuell filtriert. Sehr gute Resultate erhielten die Vf. besonders bei der Fettbest. zentrifugierter Milch. Automatische Pipetten zum genauen Abmessen sind in dem Berichte der Molkerei-Versuchsstation Pilsen beschrieben. (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 3. 20—21. Jan.) GEITZ.

August Hesse, *Fettbestimmung in ausgebuttertem Rahm*. Um das Butterfett zur Best. gleichmäßig zu verteilen (besonders schwierig bei ausgebuttertem Rahm), gibt Vf. dem Rahm etwa $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Leim- oder Dextrinlösung zu, erwärmt auf 40—50°, schüttelt tüchtig, bis sich das Fett verteilt hat. Selbst nach Stunden hat solcher Rahm noch nicht wieder aufgerahmt, und man kann ruhig die zur Unters. nötige Menge abmessen oder besser abwägen. Beim Resultat ist der Zusatz zu berücksichtigen; im obigen Falle also mit $1\frac{1}{8}$ zu multiplizieren. Daß die Richtigkeit der Fettbest. in keiner Weise beeinflusst wird, geht aus gut stimmenden Vergleichsverss. mit normalem, nicht ausgebuttertem Rahm nach der Verdünnungsmethode hervor. (Milchwirtschaftliches Zentralblatt 3. 18—19. Jan.) GEITZ.

Philippe Malvezin, *Prüfung der Weine in Bezug auf ihr Altern*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 130; C. 1905. II. 1041.) Das von FRANZ MALVEZIN angegebene Verf. zur künstlichen Alterung von Weinen und Spirituosen, die sogenannte Pasteuroxyfrigorie, wendet Vf. auf die Prüfung eines Weines in Bezug auf sein späteres Verhalten an. Man saugt den Wein in einen mit Eis oder Kältemischung gekühlten Kolben bis zur möglichst vollständigen Füllung, leitet durch den auf 2—3° gehaltenen Wein einen Luft- oder O₂-Strom bis zur Sättigung, saugt den Wein sodann in einen in einem Wasserbade befindlichen, gleich großen Kolben und erhitzt ihn hier zur Begünstigung der Sauerstoffwirkung. Nach dem Erkalten drückt man den Wein in den ersten Kolben zurück und kühlt ihn auf 4—5° ab. Man filtriert und prüft die gebildeten Ausscheidungen, sowie die Zunahme an Estern, Aldehyden etc. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 523—25. Oktober 1906.) MACH.

Max Bottler, *Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen im Jahre 1905*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 190—92. Aug. 216—19. Sept. 246—48. Okt. 268—71. Nov. u. 295—302. Dez. 1906.) ROTH-Cöthen.

Augustus H. Gill, *Die Bestimmung von Kolophonium in Lacken*. Der vom Vf. eingeschlagene Weg besteht darin, daß zuerst das Terpentinöl durch Dest. mit Wasserdampf, dann das Öl nach TWITCHELLS Verf. abgeschieden wird u. so die reinen Harze erhalten werden. Von diesen wird die Jodsahl nach HÜBL, die Bromsahl nach MC ILHINEY, u. dann werden Säure- u. Estersahlen ermittelt. Mit Hilfe dieser

Konstanten wird der Gehalt an Kolophonium bestimmt. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1723—28. Dez. [Sept.] 1906. Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Richard Kissling, *Konstanten in der Mineralschmierölanalyse*. Vf. wendet sich gegen ein Referat (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 282) über seine Arbeit gleichlautenden Titels (Chem.-Ztg. 30. 932; C. 1906. II. 1363). Ein Schmieröl, in dem sich bei seiner Verwendung asphaltartige Stoffe bilden, wird nach Vf., da die innere Reibung dadurch vermehrt wird, in dem Maße weniger schmierfähig, wie der Asphaltgehalt wächst. So haben sich beim Turbinenbetrieb Öle mit kleiner Verharzungszahl weit günstiger verhalten als solche, in denen sich leicht asphaltartige Stoffe bilden. Man wird daher entgegen der im Referat geäußerten Ansicht die *Verharzungszahl* heranziehen, um ein Urteil über die Schmierfähigkeit oder den Gebrauchswert von Mineralschmierölen zu gewinnen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 302—3. Dez. 1906.) ROTH-Cöthen.

B. Hilgermann, *Der Nachweis der Typhusbacillen im Wasser mittels der Eisenfällungsmethoden*. Vf. hat mit dem Verf. von FICKER (Hygien. Rdsch. 14. Nr. 1; vgl. auch Arch. f. Hyg. 49. 229; C. 1905. I. 41) u. MÜLLER (Z. f. Hyg. 51. 1; C. 1906. I. 83) vergleichende Prüfungen ausgeführt. Das von FICKER empfohlene Auflösen des mit Ferrisulfat im W. erhaltenen Nd. in neutr. Kaliumtartratlg. zeitigt keinen schädigenden Einfluß auf das Wachstum der Typhusbacillen. Beide Verff., sowohl das MÜLLERSche mit Eisenoxychlorid, als das FICKERSche mit Ferrisulfat vermögen in keimarmen WW., selbst bei sehr geringer Einsaatmenge von Typhusbacillen, positive Resultate zu liefern. Auf den Drigalskiplatten lassen sich bei Anwendung des FICKERSchen Verf. die Typhusbacillen leichter auffinden, als auf den Platten beim Ferrioxychloridverf., weil hier eine unverhältnismäßig größere Anzahl von Begleitbakterien gewachsen war. Letzterer Übelstand trat namentlich bei Benutzung von keimreichem W. (Spreewasser) in die Erscheinung, wenn man nach MÜLLER verfuhr. Hinsichtlich der Zeitdauer stehen sich beide Verff. vollkommen gleich. (Arch. f. Hyg. 59. 355—69. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.) PROSK.

Ed. Halla, *Zur Beurteilung des Leimes und der Gelatine*. Das Prinzip der Methode des Vfs. besteht wesentlich in folgendem: Der gewogene Leim wird in einer bestimmten Menge W. gel., die Lsg. filtriert und in einem aliquoten Teil derselben nach Zugabe einer 5%,ig. Alaunlg., das Glutin mit einer 1%,ig. Tanninlg. als Tannat gefällt. In letzterem wird der Stickstoff nach der von WOY modifizierten KJELDAHLSchen Methode bestimmt und auf Glutin umgerechnet. Diese Rechnung setzt die Kenntnis des Stickstoffgehaltes des Glutins voraus. Da hierüber die Angaben in der Literatur weit voneinander abweichen, hat Vf. reines Glutin aus reinster Gelatine hergestellt, darin den Gesamtstickstoff bestimmt und andererseits den Stickstoffgehalt in aus reinem Glutin hergestelltem Glutintannat ermittelt. Erstere Best. ergab 15,66% N, letztere 15,70% N der lufttrockenen Substanz. Aus der Wasserbest. wurde der N des wasserfreien Glutins zu 17,54% berechnet. Vf. bringt in einer Tabelle die Analysen von 2 Glutinproben, die im Mittel ergaben:

	in %, der luft- trockenen Substanz	in %, der Trocken- substanz
Mit Tannin fällbarer N.	15,61	17,61
Gesamt-N	15,59	17,60

Aus diesen Verss. ist ersichtlich, daß der im Glutin durch Tannin fällbare Stickstoff gleich ist dem Gehalt des Gesamtstickstoffs des Glutins, und daß aus der

im Glutintannat enthaltenen Stickstoffmenge die Menge des Glutins berechnet werden kann, wenn man den gefundenen Stickstoffgehalt mit $\frac{100}{17,815} = 5,677$ multipliziert.

Vf. bringt nun eine Reihe von Analysen von Leimsorten in der oben beschriebenen Weise ausführt. Aus einer weiteren Tabelle geht hervor, daß der Glutiningehalt des Leimes in einem engen Zusammenhang mit dem F. der Gallerte steht, je höher der Glutiningehalt, desto höher der F.; ferner, daß eine ähnliche Beziehung zwischen dem F. der Gallerte und dem Stickstoffgehalt des Nichtglutins zu erkennen ist, je niedriger der F., desto höher der Stickstoffgehalt des Nichtglutins. Die Stickstoffmenge im Nichtglutin kann als Maß für die Menge der bei der Leimbereitung entstandenen Zersetzungsprodd. des Glutins dienen; je reiner die Rohmaterialien waren, je sorgfältiger der Leim bereitet wurde, desto weniger Zersetzungsprodd. wird der fertige Leim enthalten, und in dem gleichen Verhältnis muß auch seine Qualität besser sein. Die Tabelle zwingt weiter zu der Annahme, daß der Gesamtstickstoff einer Leimsorte nicht als Maßstab zur Beurteilung ihrer Qualität dienen kann und auch keinen Rückschluß auf die Glutinmenge zuläßt. Daß sich der F. der Gallerte nicht proportional mit dem Glutiningehalt ändert, ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß im Leim neben dem Glutin noch andere Stoffe (flüchtige Säuren, Fette u. a.) enthalten sind, die den F. wesentlich beeinflussen. (Z. f. angew. Ch. 20. 24—27. 4/1. 1907. [9/10. 1906.] Prag. Lab. d. K. K. Staatsgewerbeschule.)

GRITZ.

Technische Chemie.

W. J. Lenze, *Ein neuer Essigbildner*. Bei diesem App. ist die seit mehr als 100 Jahren in Anwendung befindliche Einrichtung der kleinen, runden Essigbildner vollständig verlassen, und an ihre Stelle ein großer, viereckiger, kammerähnlicher App. getreten. Dieser „Kammerapparat“ ist ganz aus Holz, seine Armatur aus säurebeständigem Material, wie Ton oder Glas. Er liefert pro Tag etwa 400 l Essig von 9—10% Säure. (Chem.-Ztg. 30. 1299. 29/12. 1906; Deutsche Essigindustrie 11. 2. 4/1. 1907. Münster i/W.)

GRITZ.

Konrad W. Jurisch, *Aus der Praxis der Ammoniaksodaindustrie*. IX. (Vgl. S. 428.) Dicarbonat. Es wird geprüft auf Alkali-, NH_3 - und Cl-Gehalt; es enthält früher etwa 48,7% Na_2CO_3 , 0,236% NH_3 und 0,115% NaCl ; ein sehr gutes Dicarbonat ergab, sogleich mit HCl behandelt, Ton, Sand und $\text{SiO}_2 = 0,008\%$, Gesamt- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,007\%$, u. CaCO_3 0,069%. Über die genaue Analyse s. Original. Zur Trennung von Ammoniaksalzen u. freiem NH_3 wurde A. (D. 0,8) vorgeschlagen, in welchem NH_3 u. NH_4Cl l. sind, Carbonate u. Dicarbonate als unl. oder schwer l. zurückbleiben. — Calcination. Die vollständige Austreibung des W. aus NaHCO_3 erfordert ein Erhitzen auf 300° und darüber. Dabei setzt sich der beigemischte Salmiak um, indem NH_4HCO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. CO_2 entweicht, während NaCl in calcinierter Soda zurückbleibt. — Vorgeröstetes Dicarbonat. Wird bei etwa 100° vorgeröstet und enthält etwa $\text{NaHCO}_3 = 46,0\%$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 53,5\%$, $\text{NaCl} = 0,5\%$. Das Carbonat ist hauptsächlich als Sesquicarbonat zu denken. (Chem.-Ztg. 30. 1091—93. 3/11. 1906.)

BLOCH.

K. Honda u. T. Terada, *Über die Änderung der elastischen Konstanten ferromagnetischer Stoffe bei der Magnetisierung*. Die Abhandlung behandelt die Veränderung der Elastizitäts- u. Torsionskoeffizienten für Nickel, schwedisches Eisen,

Wolframstahl u. **Nickelstahl** unter dem Einfluß der Magnetisierung. Die Versuchsanordnung u. die Einzelheiten, die im wesentlichen physikalisches Interesse haben, können im Referat nicht angegeben werden. Von den allgemeinen Ergebnissen sei hervorgehoben, daß die Zunahme des Elastizitäts- u. Torsionskoeffizienten bei Eisen und Wolframstahl bei der Magnetisierung nur gering, u. zwar etwa gleichgroß ist, während für Ni der Elastizitätskoeffizient bis zu 15%, der Torsionskoeffizient bis 7%, zunehmen kann. (Philos. Mag. [6] 13. 36—83. Jan. Imperial University. Tokio.)

SACKUR.

Ch. Fribourg, Analysen von Dextrosen und Lävulosen. Bei der Unters. einer Probe Lävulose und zweier Proben Dextrose des Handels wurde festgestellt, daß die Lävulose, abgesehen von einem geringen Gehalt an W. und Asche, rein und normal war, daß aber bei den beiden Dextrosen, obwohl Dextrose II einen der Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ annähernd entsprechenden Gehalt an W. besaß, bei Anwendung der gleichen Menge dasselbe Drehungsvermögen beobachtet wurde, während andererseits Dextrose I auf FEHLINGsche Lsg. stärker reduzierend wirkte, als reiner *Glucose* entsprochen hätte. Bei Verwendung derartiger, nicht selbst bereiteter Prodd. zu speziellen Studien ist daher eine eingehende Prüfung unerlässlich. Die Aufklärung der beobachteten Erscheinungen behält sich Vf. für später vor. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 505—11. Oktober 1906.)

MACH.

R. Dutilloy, Die Redos. — Laboratoriumsversuche und bei den Nachprodukten beobachtete Ergebnisse. (Vgl. VASSEUR, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 541; C. 1906. I. 413.) Laboratoriumsvers., bei denen Abläufe mit salbenförmigem, bzw. pulverigem *Hydrosulfit* mit u. ohne Zugabe von CaO behandelt wurden, ergaben, daß die Anwendung der Redos auch im Überschuß keine unliebsame Wrkg. auf die Zus. der Abläufe bei gut geführter Saftreinigung ausübt, daß die natürliche Alkalität der Abläufe nur sehr wenig beeinflusst wird, und daß eine Inversion des Zuckers, zumal wenn sie vor dem Aufwärmen zugegeben werden u. in der Kälte einwirken, nicht zu befürchten ist. Die Hydrosulfitbehandlung geschieht besser ohne Kalk oder mit höchstens sehr geringen CaO-Gaben. Die Entfärbung ist eine sehr weitgehende und anhaltende, und die Zähflüssigkeit wird sehr vermindert. Vf. berichtet sodann über praktische Beobachtungen bei der Behandlung der Nachprodd. (*Melassen*) mit SO₂ und Hydrosulfit und faßt sein Urteil über die Redos dahin zusammen, daß sie große Beachtung verdienen und geeignet sind, besonders wenn der Preis noch herabgeht, die Erzeugung von mehr Zucker u. sehr viel weniger Melasse herbeizuführen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 513—21. Oktober 1906.)

MACH.

Guido Garbarini, Einige Beobachtungen über die Vorbereitung der Melassen zur Vergärung. Vf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: Man verdünnt die Melasse auf D. 1,25—1,3, fügt so viel H₂SO₄ zu, daß die Acidität 2—2,5 g (als H₂SO₄ gerechnet) auf 1 l beträgt, erhitzt, gibt agglutinierende Substanzen (Blut oder alkal. Harzslg. nach EFFRONT) zu und filtriert über Sand. Hierbei werden ein großer Teil des die Schlempekoher inkrustierenden Gipses und zugleich zahlreiche Fermente entfernt. Von dem auf D. 1,08 zu verdünnenden Filtrat säuert man ein Viertel bis zu einer Acidität von 2,5—3 g an, sendet es durch einen Sterilisator und verwendet es zur Vermehrung der Reinhefe. Den Rest, der eine Acidität von 0,5—0,6 g besitzt, sterilisiert man in geeigneten App. u. bringt ihn mit dem stärker angesäuerten Viertel zur Vergärung. Man erhält so eine vollkommene Sterilisierung der Melasse, schränkt die Inkrustation ein, erspart etwa 50% Schwefelsäure und erhält gleichzeitig eine wesentlich an K₂CO₃ reichere *Pottasche*. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 521—23. Oktober 1906.)

MACH.

W. Herbig, *Zur Untersuchung des Wollfettes*. Gegenüber Utz (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 249. 275; C. 1906. II. 1782) weist Vf. auf eigene frühere Veröffentlichungen (DINGL. Pol. J. 292. 42. 60; 297. 302. 303; C. 94. I. 1014; Z. f. öffentl. Ch. 4. 227. 257; C. 98. I. 859. 1038) hin. Wahrscheinlich werden alle Wollfette und Wollfettpräparate, in PAc.-Lsg. kurze Zeit mit h. Lauge verseift, konstante Verseifungszahlen liefern, die unter Umständen je nach der Natur des Fettes höher liegen als die bei der Verseifung mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. Lauge erhaltenen Verseifungswerte. Doch bedarf es hierüber noch besonderer Unters. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 303—4. Dez. 1906.) ROTH-Öthen.

Léo Vignon, *Über die chemischen Funktionen der Gewebe*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1140—43. 20/11. 1906. — C. 1906. II. 1852.) DÜSTERBEHN.

Ch. Coffignier, *Untersuchung einiger amerikanischer Kopale*. Studiert wurden die drei folgenden amerikanischen Kopale: 1. *Kopal von Demerara* (Brit. Guyana), D¹⁰. 1,047, erweicht bei 90°, F. 180°, SZ. 97,7, KÖTTSTORFER'sche Zahl 102,4, verbreitet beim Pulverisieren einen intensiven Valeriansäuregeruch. — 2. *Kopal aus Kolumbien*, D¹⁰. 1,054, erweicht bei 90°, F. oberhalb 300°, SZ. 118,8, KÖTTSTORFER'sche Zahl 155,7. — 3. *Kopal aus Brasilien*, D¹⁰. 1,053, erweicht bei 50°, F. 100°, SZ. 123,0, KÖTTSTORFER'sche Zahl 133,3. In den folgenden Lösungsmitteln waren in der Siedehitze unl. (in %, angegeben):

	1.	2.	3.		1.	2.	3.
A.	72,10	17,00	30,20	Aceton	69,20	43,60	37,60
Holzgeist	77,40	60,00	50,00	Terpentinöl	92,50	68,70	48,20
Amylalkohol	53,00	4,90	1,80	Benzaldehyd	50,20	18,30	26,70
Ä.	55,40	50,00	29,70	Anilin	73,90	2,20	8,30
Chlf.	56,90	54,70	36,00	Amylacetat	37,10	6,00	3,40
Bzl.	70,90	60,80	40,50	CCl ₄	75,50	69,60	44,90

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1143—50. 20/11. 1906.)

DÜSTERBEHN.

H. Langbein, *Über den Heizwert von Petroleumkoks und die Methode von Berthier*. Petroleumkoks hat in der Regel nur ganz geringen Aschengehalt u. den höchsten Heizwert von allen festen Brennstoffen. Zwei Proben von ungarischem Petroleumkoks zeigten 1,76, resp. 0,53% hygroskopisches W., 0,25, resp. 0,18% Asche, 97,99, resp. 99,29% brennbare Substanz u. 8310, resp. 8496 Wärmeinheiten Heizwert. Die von DOELTZ (Chem.-Ztg. 30. 585; C. 1906. II. 370) gefundene niedrige Zahl (7330 Cal.) für Celle-Wietzer Petroleumkoks ist auf die Methode von BERTHIER zurückzuführen. Diese ist aber nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht mehr zu halten. Petroleumkoks aus Celle-Wietze von der Zus.: C 89,86%, H 3,37%, S 1,40%, O (u. N) 3,29%, Wasser 1,40% u. Asche 3,10% — 2,12% Asche können durch Auskochen mit W. entfernt werden — gab in der LANGBEIN'schen Platinbombe bei 25 Atm. Druck 8042 Wärmeinheiten. — Vf. gibt auch noch Zus. und Heizwert, Koksausbeute, spez. Gewicht u. Porosität von je einem ungarischen und einem deutschen Petroleumkoks und einem Braunkohlenteerkoks, sowie von einem Tiegelkoks aus ungarischem Petroleumkoks an. — Die WELTER'sche Zahl (Wärmemenge, die 1 g des zur Verbrennung nötigen O entspricht) steht mit der Dichte der Koks in Übereinstimmung; je dichter der Koks, desto niedriger die WELTER'sche Zahl. — Petroleumkoks wird zur Herst. von Bogenlampenkohlen benutzt u. würde sich für Generatorgasergzeugung bei Sauggasmotoren eignen. (Chem.-Ztg. 30. 1115—17. 10/11. 1906. Niederlöbnitz-Dresden.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12p. Nr. 180119 vom 20/10. 1904. [3/1. 1907].

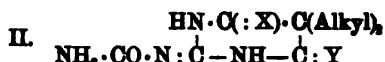
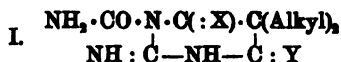
(Zus.-Pat. zu Nr. 158591 vom 16/9. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 170586; vgl. C. 1906. I. 1809.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten*. Gemäß dem Hauptpatent erhält man Cyanderivate des Pyrimidins, wenn man Dicyandiamid mit Malonestern, Cyanessigestern und ähnlichen Verbb., besonders den Alkylderivaten obiger Ester mit Hilfe alkal. Mittel kondensiert. Es hat sich nun gezeigt, daß man in ganz analoger Weise zu Pyrimidinderivaten gelangt, wenn man an Stelle des Dicyandiamids den aus diesem mittels Säuren leicht zu gewinnenden *Guanylharnstoff* mit Dialkylcyanessigester, Dialkylmalonitril oder Dialkylmalonylhaloid kondensiert, und zwar kann die Kondensation durch alkal. Kondensationsmittel, wie Natriumalkoholat, Natriumamid und Alkalimetall, oder auch ohne solche bewirkt werden. Die entstehenden Kondensationsprodd. sind nicht einheitlicher Natur, sie sind aber sämtlich dadurch ausgezeichnet, daß sie durch verseifende Mittel leicht und vollständig in CC-Dialkylbarbitursäuren übergehen. Daß die bei vorliegender Kondensation entstehenden Prodd. nicht einheitliche Körper sind, ist allem Anschein nach darauf zurückzuführen, daß der Guanylharnstoff in zwei tautomeren Formen reagiert, und außerdem eine Form teils mit dem Guanylfügel, teils mit dem Harnstofffügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann, und zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente.

Es entstehen vermutlich Gemische der drei typischen Substanzen I., II. u. III. Von den beiden Formeln des Guanylharnstoffs:



kann a) die Kondensationsprodd. I. und III., Formel b) das Prod. II. liefern, wobei X u. Y Sauerstoff oder Imid, je nach der Natur der zweiten Komponente, bedeuten.



Das Kondensationsprod. aus Guanylharnstoff u. *Diäthylcyanessigester* zers. sich beim Erhitzen oberhalb 300°; es ist l. in SS. und Alkalien, in W., A. u. Ä. swl.; beim Kochen mit SS. entsteht *Diäthylbarbitursäure*. Das Prod. aus *Diäthylmalonitril* schm. unter Zers. bei 230—232°; es ist eine starke Base, sl. in W. u. A.; wl. in Ä. Das *Pyrimidinderivat*, aus Guanylharnstoff und *Diäthylmalonylchlorid*, bildet feine, harte Nadeln, die sich oberhalb 300° zers.; es ist l. in Alkali, Ammoniak und Mineralsäuren.

III.
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{X}) \cdot \text{C}(\text{Alkyl})_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{Y} \end{array}$$

Kl. 12p. Nr. 130120 vom 31/3. 1905. [3/1. 1907].

Giulio Nardelli u. Vincenzo Paolini, Rom, *Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*. Zu einer gesättigten wss. Lag. von 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (1 Mol.) setzt man die stöchiometrische Menge rauchender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 hinzu. Die Fl. wird auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft u. die gebildete feste, weiße M. mit einem aus gleichen Teilen A. u. Ä. bestehendem Gemisch auf kaltem Wege ausgewaschen. Das so gewonnene *Dimethylaminophenyl-*

dimethylpyrazolonjodhydrat, $C_{11}H_{11}N_3O \cdot HJ$, ist krystallinisch, schm. bei 205° , ist in k. W. unl., in h. A. sl., in k. A. wl., in Bzl., Ä. und Essigester fast unl. Das Prod. soll therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 180394 vom 14/8. 1904. [10/1. 1907].

Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Röhsler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen*. Das Verf. zur Darst. von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen unter Anwendung von Alkalamid als Kondensationsmittel oder aus anderen, bekanntermaßen unter dem Einflusse dieses Kondensationsmittels Indoxylderivate liefernden Verb. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkaliamid während der Indoxylschmelze im Innern der Reaktionsmischung ganz oder teilweise herstellt. Zu diesem Zwecke kann man z. B. eine geringe, für die ganze M. nicht hinreichende Menge Alkalamid anwenden, für das fehlende Alkalamid aber eine entsprechende Menge Alkalimetall zusetzen. Das vorhandene Amid leitet alsdann die Rk. ein, das freiwerdende Ammoniak gibt mit Alkalimetall weiteres Amid, dessen Kondensationsarbeit wiederum Ammoniak freiläßt etc., bis im Verlaufe der Kondensation die ganze vorhandene Menge Alkalimetall intermediär in Amid übergeführt und aufgebraucht ist. Es ist aber nicht notwendig, daß fertiges Amid überhaupt vorgeschlagen wird, man kann auch in der Weise verfahren, daß man gleichzeitig mit der zu kondensierenden Verb. einen Körper, z. B. Harnstoff, zusetzt, aus welchem in Ggw. der in der M. enthaltenen Ätsalkalien Ammoniak abgespalten wird. Noch vorteilhafter verfährt man aber in der Weise, daß man, anstatt einen ammoniakabgebenden Körper zuzuschlagen, nur Alkalimetall zuschlägt u. alsdann Ammoniak von außen einführt. Die Operation erfolgt in Ggw. von Ätsalkalien besonders in leicht schmelzbarem Ätsnatronätzkaligemisch.

Bibliographie.

- Achert, O., u. Bischoff, E., Chemisch-botanischer Leitfaden für Zollbeamte. Berlin 1906. 8. VIII u. 192 SS. mit 123 Figuren. Mark 3.
- Adam, E. E. et T., Leçons de Chimie générale. Paris 1906. 8. Mark 3.
- d'Albe, E. E. F., Electron Theory. Popular introduction to new theory of Electricity and Magnetism. London 1906. 8. 336 pg. cloth. Mark 5,20.
- Bauer, H., Geschichte der Chemie. Teil 2: Von Lavoisier bis heute. Leipzig 1906. 12. Leinenband. Mark —,80.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile. Leinenband. Mark 1,60.
- Biechle, M., Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Arzneibuch für das Deutsche Reich (4. Ausgabe) aufgenommenen Arzneimittel. 12., vermehrte Auflage. Berlin 1906. 8. 512 SS. Leinenband. Mark 5.
- Dreaper, W. P., Chemistry and Physics of Dyeing. Account of relations between Fibres and Dyes, formation of Lakes, etc. London 1906. 8. 326 pg. with figures. cloth. Mark 10,80.
- Girndt, M., Leitfaden der baultechnischen Chemie. Leipzig 1906. gr. 8. IV u. 60 SS. mit 34 Figuren. kart. Mark 1,20.
- Hall, C. H., Chemistry of Paints and Paint Vehicles. London 1906. 8. cloth. Mark 8,30.
- Joannis, A., Cours élémentaire de Chimie, professé à la Faculté des Sciences. 3. édition. Paris 1906. 8. relié. Mark 8,50.

- Krische, P.**, Das agrikulturchemische Kontrollwesen. Leipzig 1906. 12. 147 SS. Leinenband. Mark —,80.
- Küster, F. W.**, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen u. theoretischen Chemie in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen. (Zugleich 7. Auflage des allgemeinen und physikalischen Teiles von GMELIN's Handbuch der Chemie.) (In etwa 12 Lieferungen.) Heidelberg 1906. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 1: S. 1—64. Jede Liefg. Mark 1,60.
- Ledebur, A.**, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 5., neubearbeitete Auflage. (3 Abteilungen.) Abteilung I: Einführung in die Eisenhüttenkunde. Leipzig 1906. gr. 8. VIII u. 408 SS. mit Abbildungen. Mark 12,40.
- Oppenheimer, C.**, Grundriss der anorganischen Chemie. 4. Auflage. Berlin 1906. 8. Leinenband. Mark 3,50.
- Ostwald, W.**, Leitlinien der Chemie. 7 gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der Chemie. Leipzig 1906. 8. V und 306 SS. Mark 5,60.
- Pécheux, H.**, Le Caoutchouc, la Gutta-Percha, le Celluloid. Paris 1906. 8. 96 pg. av. figures. cart. Mark 1,50.
- Perkin, F. M.**, Practical Methods of Inorganic Chemistry. London 1906. 8. 164 pg. cloth. Mark 2,70.
- Presser, E.**, Die Radiumforschung in gemeinverständlicher Darstellung. Magdeburg 1906. 8. Mark 1,50.
- Röttger, H.**, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. 3., vermehrte Auflage. 1. Hälfte. Leipzig 1906. 8. SS. 1—486 mit 14 Figuren. Mark 8.
- Rutherford, E.**, Radio-active Transformations. London 1906. 8. 287 pg. cloth. Mark 16,50.
- Rydberg, J. R.**, Das Elektron, der erste Grundstoff. Berlin 1906. 8. 30 SS. mit 2 Tafeln in-fol. Mark 1.
- Sanford, P. G.**, Nitro Explosives. Practical treatise concerning the Properties, Manufacture and Analysis of Nitrated Substances, including the Fulminates, smokeless Powders and Celluloid. 2. edition. London 1906. 8. 312 pg. with 60 illustrations. cloth. Mark 10,80.
- Schmidt, E.**, Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. 5., vermehrte Auflage: (2 Bände). Band I: Anorganische Chemie. Abteilung 1: Metalloide. Braunschweig 1906. gr. 8. VIII und 528 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel u. Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Schmidt, J.**, Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. Stuttgart 1906. gr. 8. XXXII und 774 SS. Mark 18.
- Simmersbach, O.**, Die Eisenindustrie. (Rohstoffe der Eisengewinnung, Hochofenindustrie in Erzen und Roheisen etc.) Leipzig 1906. gr. 8. X und 322 SS. mit 92 Figuren. Mark 7,20.
- Strasburger, E., Noll, F., Schenck, H., u. Karsten, G.**, Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 8., umgearbeitete Auflage. Jena 1906. gr. 8. VIII u. 627 SS. mit 779 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 7,50.
- Stremme, H.**, Das Erdöl und seine Entstehung. Leipzig 1906. 8. mit 1 Figur. Mark 0,50.
- Vibert, C.**, Précis de Toxicologie. 2. édition. Paris 1906. 8. 950 pg. av. 70 figures. Mark 8,50.
- Vogel, H. W.**, Photochemie und Beschreibung der photographischen Chemikalien. 3., veränderte und vermehrte Auflage von E. KÖNIG. Berlin 1906. gr. 8. mit 8 Tafeln und 17 Figuren. Mark 11.



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [138]
chemische und technische Artikel, Laboratorien - Utensilien etc.

Gegründet 1908 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.

Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation

für technische und chirurgische Zwecke.

Aktion-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger, Gegründet 1864. Darmstadt. Gegründet 1864.

Trocken - Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in größten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngersfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jeders. im Beisein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

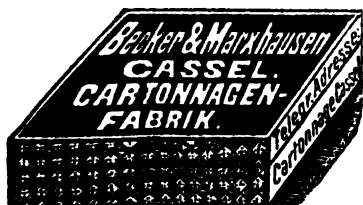
Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmiede und Apparatebau - Anstalt.

[153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.



[154]

**Braunstein bis 95%,
Flussspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,**

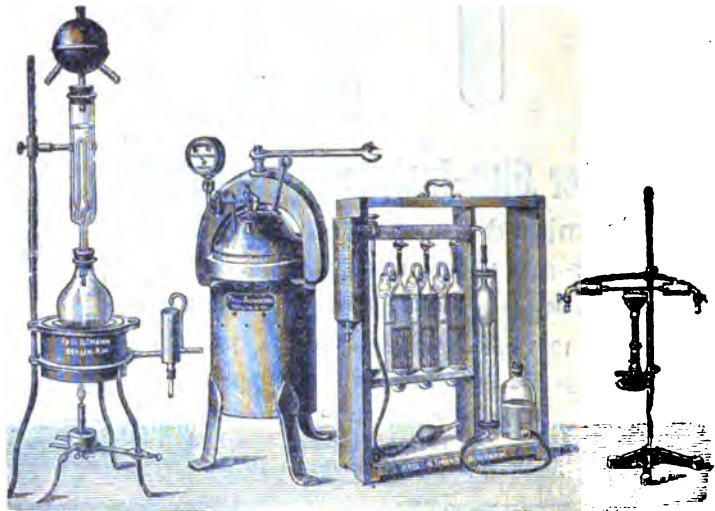
Arnstadt i. Th. [184]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläseerei.



[150]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

El.- u. Kühlmachines
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u.-Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. Trocken-
apparate
Verwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]

„Chemisches Zentralblatt“

komplette Serien sowie einzelne Bände sucht stets zu kaufen

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen.

Anfragen werden prompt beantwortet.

[159]

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvert. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÖSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Steiger (F.), Gasentwicklungsapp. 521.
Burger (A.) u. Neufeld (M. W.), Gasentwicklungsapp. 521.
Raikow (P.), Zuschmelzen von Reagensgläsern etc. 522.
Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Luftpumpe 522.
Lundén (H.) und Tate (W.), Toluolregler; Schüttelvorrichtung für Thermostaten 522.
Roberts (B. J. P.), Kompensationsmikromanometer 523.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Clarke (F. W.), Moissan (H.), Ostwald (W.) u. Thorpe (T. E.), Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1907 523.
Schreinemakers (F. A. H.), Mischkristalle in ternären Systemen 524.
Fawsitt (Ch. E.), Bez. des Lösungsdruckes zum Oberflächenzustand bei Metallen 524.
Ledue (St.), Künstliches Wachstum 524.
Merk (B.), Perkolation durch Osmose 524.

Patterson (W. H.), Kohleelement 524.
Aegg (R.) und Cumming (A. C.), Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale 524. — Ionisation von AgNO_3 525.
Webster (C. S. St.), Fluorescenz, Luminescenz und Konstit. 525.
Hartley (W. N.), Kontinuierliche Strahlen in Funkenspektren 525.

Anorganische Chemie.

Gifford (J. W.), Brechungsexponenten von Wasser und Seewasser 526.
Hollard, Leitfähigkeiten von Mischungen von H_2SO_4 mit Sulfaten. B. von komplexen sauren Salzen 526.
Lebeau (P.), Bromchlorid 526. — Einw. von Fl auf Cl ; B. von HOCl 526.
Levi (M. G.) und Ageno (F.), Elektrolyt. Oxydation in Ggw. von Fluorionen 526.
Stenquist (D.), Leitvermögen von KJ , KBz und KCl in A. und CH_3OH 527.
Koehler, Zersetzlichkeit von Chlorkalklagg. 527.
Cox (A. J.), Chromate von Hg , Bi u. Pb 527.

Lamb (A. B.), Farbänderung von grün nach violett in Chromchloridlagg. 527.
 Abegg (R.) u. Cumming (A. C.), Elektrochemie des Bleis 528.
 Bellucci (I.) u. Parravano (N.), Hydrosol der Bleisäure 528.
 Heyn (E.) und Bauer (O.), Kupfer und Phosphor 529.
 Greinacher (H.), Radioaktive Probleme 529.
 Meyer (Julius), Leichtfl. Legierungen 529.

Organische Chemie.

Van Gysegem (J.), n-Methylheptylcarbinol 529.
 Tutin (F.) u. Hann (A. C. O.), Natürl. und synthet. Glycerylphosphorsäuren 530.
 Mayer-Karlsbad (P.), Vergärbarkeit von Methylglyoxal 531.
 Wohl (A.) und Schweitzer (H.), Amino-milchsaurealdehyd 531.
 Orlow (N.), Adsorptionsverb. von bas. Praeodymacetat mit Jod 533.
 Döbner (O.), Ungesätt. Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandl. in cyclische KW-Stoffe 533.
 Döbner (O.) und Schmidt (G.), Ungesätt. Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in ungesättigte KW-Stoffe 534.
 Leuchs (H.) u. Spletstößer (O.), β -Chlor- γ -valerolacton etc. 535.
 Grün (A.), Ricinolsäure 536.
 Harden (A.) u. Young (W. J.), Einfl. von Natriumarsenat auf die Gärung der Glucose mit Hefesaft 538.
 Silberrad (O.) u. Farmer (R. C.), Hydrolyse v. Nitrocellulose und Nitroglycerin 538.
 O'Donoghue (I. G.) u. Kahan (Z.), Thio-kohlensäure und Salse 539.
 Wood (J. K.), Aciditätskonstanten v. Ureiden und Harnsäurederivaten 539. — Affinitätskonstanten des Xanthins und seiner Methyl-derivate 540.
 Weyl (Th.), Reduktionsmethode 541.
 Körner (G.) u. Contardi (A.), Sechstes Nitrodijodbenzol 541. — Sechstes Nitrotribrombenzol und Derivate 542.
 Pierron (P.), Aromat. Cyanamine 542.
 Grandmougin (E.) u. Leemann (H.), Hexanitroazobenzol 543.
 Kauffmann (H.), Konstit. und Körperfarbe von Nitrophenolen 543.
 Kauffmann (H.) u. Fritz (I.), Nitrohydrochinondimethyläther 544.
 Cook (A. N.), m-Tolyläther u. Derivate 545.
 Henry (L.), Einw. v. PBr_5 auf Phenoläther 546.
 Lumière u. Seyewetz, SO_2 -Verbb. der entwickelnden Basen als Entwickler 546.
 Gautier (A.), Tyrosamine 546.
 Luther (A.), Methylenverbb. etc. der m-Dioxybenzole 547.
 Ciusa (R.), Einw. des Lichtes auf Oxime 548.
 Juliusberg (F.), Derivate des Mythylvanillins 548.
 Silberrad (O.), Roy (Ch. S.) und Glover (W. H.), Farbe, Fluorescenz u. Konstit.

der Kondensationsprodd. der Mellit- und Pyromellitsäure mit Resorcin 549.
 Salkowski (E.) u. Neuberg (C.), Phenol-glucuronsäure 551.
 Magnus-Levy (A.), Paarung der Glucuronsäure mit opt. Antipoden 552.
 Bülow (C.) u. Deseniss (M.), Benzyl-o-carbonsäure(acetyl-aceton) und Kondensationsprodd. 553.
 Gabriel (S.), Acetophenon-o-carbonsäure 553.
 Baudisch (O.), Einw. von HNO_3 auf p-Dimethyl- und p-Diäthylaminobenzoessäure 556.
 Bamberger (E.) u. Remmert (E. W.), Reduktionsprodd. des o-Nitrobenzaldehyds 557.
 Kohler (E. P.), Einw. v. Organomagnesiumverbb. auf a-Methylmilsäure 559.
 Brachin (M.), Einw. v. Organomagnesiumverbb. auf Acetylenaldehyde und -ketone. Acetylenalkohole 561.
 Moureu (Ch.) u. Lasennec (I.), Kondens. der Acetylennitride mit Aminen. Synthese der β -substituierten, β -amionsubstituierten Acetylennitride. — Kondens. der Acetylenester mit Aminen. Überführung der Acetylenester in β -Ketonester 562.
 Wallach (O.), Waeker (A.) und Mallison (H.), Kondensationsprodd. aus Cyclohexanon 562.
 Mannich (C.), Kondens. des Cyclohexanons 563. — Triphenylen 564.
 Neville (A.), Optisch-aktive Dihydrophthal-säure 565.
 Perkin jr. (W. H.) u. Tattersall (G.), Carvestren 566.
 Semmler (F. W.), Aufspalt. des bicycl. Tricoeansystems im Sabinen und Tanaceton. Cyclopentadiene 566.
 Lapworth (A.), Derivate des Cyandihydrocarbons und Cyancarvomenthons 568.
 Vesterberg (A.), Coniferenharmsäuren 569.
 Padoa (M.) und Ponti (U.), Redukt. des Furankerns 570.
 Torrey (H. A.) u. Zanetti (J. E.), Faroyl-essigsäureäthylester 570.
 Carrasco (O.) und Padoa (M.), Darst. von N-Methylindol 571.
 Neuberg (C.) und Popowsky (N.), Indolaminopropionsäure und ihre Halogenverbb. (Tryptophanr.) 571.
 Heiduschka (A.), Verh. von Stoffen bei tiefen Temperaturen 572.

Physiologische Chemie.

Greshoff (M.), Verbreit. v. HCN im Pflanzenreich 572. 573.
 Hooper (D.), Balsam von Hardwickia Pinnata 573.
 Alpers (K.), Bestandteile der Blätter von Carpinus Betulus L. Ellagsäure und Gerbsäuren 573.
 Staněk (V.), Katalasentopographie in der Zuckerrübenwurzel 573.
 Bach (A.), Verh. der Peroxydase gegen Jod 574.

Klobb (T.) u. Fandre (A.), Zus. des Leinkrautes 574.
 Kaiserling (C.), Billirubinkonkrement in der Leber bei Echinococcus 575.
 Wohlgemuth (J.) und Roeder (H.), Verhältnis von Lab zu Pepsin im Magen des Kindes 575.
 Wohlgemuth (J.), Pankreassaft des Menschen 575.
 Morgenroth (J.) u. Rosenthal (O.), Toxinmodifikationen 575.
 Meltzer (S. J.) u. Auer (J.), Wirkung der Mg-Salze auf die Peristaltik des Magendarmkanals 575.
 Pawson (M.), Einfluß des Physostigmins, Diouins und Euphthalmins auf die Magensaftbildung 576.
 Bornstein (A.), Beeinflussung des Herzmuskels 576.
 Müller (F.), Wrkg. des Yohimbins auf den Herzmuskel 576.
 Salant (W.), Einfl. von A. auf die Sekretion der Galle 576.
 Müller (F.), Gefäßmuskulatur 576.
 Müller (A.), Physiologie des Verdauungstraktes von Hunden 577. — Folgeerscheinungen nach operativer Entfernung der Muskulatur vom Magen und Dünndarm des Hundes 577.
 Kellner (O.), Wirkung nicht eiweißartiger N-Verbb. auf den N-Umsatz im Tierkörper 577.
 Galimard (J.) u. Lacomme (L.), B. von Eiweiß durch einen Mikroorganismus aus definierten Körpern 577.
 Pénidres (L.), Physiol. Wrkg. des Euphorbiumharzes 577.
 Mayeda (M.), Wrkg. von Alkalien, Li-Salzen und Li-haltigen Wässern auf die Magensaftsekretion 577.
 Mayer (P.), Physiolog. Verh. von Inosit 578.
 Feigl (J.), Physiolog. Verh. des Periplodins 578.
 Meier (H.), Wrkg. des Arecolins auf den Organismus 578.
 Horner (O.), Verh. des Phytins im Organismus 578.
 Micheels (H.), Einfl. der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze 579.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kirstein (F.), Formaldehydpräparat Antan zur Raumdesinfektion 579.
 Balland, Vertell. des P in den Nahrungsmitteln 579.
 Hoton (L.), Charakterist. Eigenschaften der Butter 579.
 Pantanelli (E.), Weinbereitung mit Disulfit und dem Reiferment Lambrusco 579.
 Mc Crae (J.), Nicotin in südafrikan. Tabak 580.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazent. Spezialitäten 580.
 Cormimbœuf (H.) u. Grosman (L.), Unter-

scheid. der pharmasentisch verwendeten Benzoesäuren 581.

Buttin (L.), Offizinelle Fluidextrakte 581.

Mineralogische und geologische Chemie.

Colomba (L.), Krystallograph. Verh. von Mineralien 581.

Millosevich (F.), Vork. von Asurit; B. natürlicher Kupfercarbonate 582.

Walden (P.), Opt. Aktivität und Entstehung des Erdöls 582.

Analytische Chemie.

Kleine (A.), Absorptionsgefäß für Orsatapparate 584. — App. sur S- u. C-Best. 584.
 Löhnis (F.) u. Parr (A. E.), Bakteriolog. Bodenunters. 585.

Stachler (A.), Elektroanalyse 585.

Fischer (A.), Elektroanalyse mit Anwend. intensiv bewegter Elektrolyte 585. — Elektroanalyse der Metalle 585.

Schoorl (N.), Farbindicatoren 586.

Heermann (P.), Nachweis u. Best. von NaCl im Zinnchlorid 586.

Löb (A.), Unters. von BaO₃ 587.

Wessely (L.), Wertbest. von Schwefelbarium 587.

Rupp (E.) u. Horn (M.), Titration von Ferrosalzen mit Alkalihypoiodit 587.

Großmann (Hermann), Einw. von Ferro- und Ferricyankalium auf die ammoniakal. Lsgg. von Metallsalzen 588.

Wiechmann (F. G.), Best. von Saccharose und reduzierenden Zuckern in fl. Zuckerprodd. 588.

Trillat (A.) u. Sauton, Best. des Cascins im Käse 589.

Vandam (L.), Best. der Reichert-Meißschen Zahl in Butter 589.

Legros (P. A.), Krystallograph. Beurteilung der Butter 589.

Bergsten (C.), Trennung der Mykoderma von den Essigbakterien im Bier durch Anhäufung 590.

Pflüger (E.), Zuckerproben von Hammarsten-Nylander und Worm-Müller 590.

Etchegorry (P.), Best. des Tannins im Quebrachholz und Extrakten 590.

Kreis (H.), Eugatol 590.

Technische Chemie.

Misling (F.), Automat. Heber 591.

Schwarz (L.), Desinfektion und biolog. Reinigung von Abwässern 591.

Ewan (Th.), Fabrikation von Bromcyan 591.

Wedding (H.) u. Müller (W.), Kupfer im Eisen 592.

Dillner (G.), Einfl. von Cu auf die Eigenschaften des Stahls 592.

Cirkel (F.), Herst. von Roheisen im elektr. Ofen 592.

Braune (H.), Bedeutung des N im Eisen 593.

Betts (A. G.) u. Valentine (W.), Elektr. Bleischmelzverf. 593.

Richter (C.), Gewinn. von Cu u Ni aus Abfällen nickelplatierter Bleche 594.

Genthe (A.), Leinöltrockenprozeß 594.
 Masson (O.) u. Richards (E. S.), Hygro-
 skop. Wirkg. von Baumwolle 594.

Patente.

Knoll & Co., Darst. von saurem und neu-
 tralem Cotarninphthalat 595*.
 Traube (W.), Darst. von Körpern der Zus.
 von Carboxalkyldialkylbarbitursäuren 496*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer &
 Co., Substantive Disazofarbstoffe 596*.
 Cassella (L.) & Co., o-Oxyasofarbstoffe 597*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer &
 Co., Violetter Säurefarbstoff der Anthracen-
 reihe 597*. — Grüner Säurefarbstoff der
 Anthracenreihe 597*.

Bibliographie 598.

Namenregister.

- | | | | |
|--|----------------------------|------------------------------|---|
| Abegg, B. 524. 525.
528. | Genthe, A. 594. | Lundén, H. 522. | Rosenthal, O. 575. |
| Agno, F. 526. | Gifford, J. W. 526. | Luther, A. 547. | Roy, Ch. S. 549. |
| Alpers, K. 573. | Glover, W. H. 550. | Mc Crae, J. 580. | Rupp, E. 587. |
| Auer, J. 575. | Grandmougin, E. 543. | Magnus-Levy, A. 552. | Salant, W. 576. |
| Bach, A. 573. | Greinsacher, H. 529. | Mallison, H. 562. | Salkowski, E. 551. |
| Balland 579. | Greeshoff, M. 572. 573. | Mannich, C. 563. 564. | Sänton 589. |
| Bamberger, E. 557. | Grosman, L. 581. | Masson, O. 594. | Schmidt, G. 534. |
| Baudisch, O. 556. | Großmann, H. 588. | Mayeda, M. 577. | Schoorl, N. 586. |
| Bauer, O. 529. | Grün, A. 536. | Mayer - Karlsbad, P.
531. | Schreinemakers, F. A.
H. 524. |
| Bellucci, I. 528. | Hann, A. C. O. 530. | Mayer, P. 578. | Schwarz, L. 591. |
| Bergsten, C. 590. | Harden, A. 538. | Meier, H. 578. | Schwellker, H. 531. |
| Betta, A. G. 593. | Hartley, W. N. 525. | Meltzer, S. J. 575. | Semmler, F. W. 566. |
| Bornstein, A. 576. | Heermann, P. 586. | Merk, B. 524. | Seyewetz 546. |
| Brachin, M. 561. | Helduschka, A. 572. | Meyer, J. 529. | Silberrad, O. 538. 549. |
| Braune, H. 593. | Henry, L. 546. | Micheels, H. 579. | Spittelsdörfer, O. 535. |
| Bülow, C. 553. | Heyn, E. 529. | Millosevich, F. 582. | Staehtler, A. 585. |
| Burger, A. 521. | Holland 526. | Misling, F. 591. | Stanek, V. 573. |
| Buttin, L. 581. | Hooper, D. 573. | Moissan, H. 523. | Steiger, E. 521. |
| Carrasco, O. 571. | Horn, M. 587. | Morgenroth, J. 575. | Stenquist, D. 527. |
| Cassella, L. & Co. 597. | Horner, O. 578. | Mouren, Ch. 562. | Tate, W. 522. |
| Cirkel, F. 592. | Hoton, L. 579. | Müller, A. 577. | Tattersall, G. 566. |
| Ciusa, B. 548. | Juliusberg, F. 548. | Müller, F. 576. | Thorpe, T. E. 523. |
| Clarke, F. W. 523. | Kahan, Z. 539. | Müller, W. 592. | Torrey, H. A. 570. |
| Colomba, L. 581. | Kaiserling, C. 575. | Neuberg, C. 551. 571. | Traube, W. 595. |
| Contardi, A. 541. 542. | Kauffmann, H. 543.
544. | Neufeld, M. W. 521. | Trillat, A. 589. |
| Cook, A. N. 545. | Kellner, O. 577. | Neville, A. 565. | Tutin, F. 530. |
| Cormimboeuf, H. 581. | Kirstein, F. 579. | O'Donoghue, I. G. 539. | Valentine, W. 593. |
| Cox, A. J. 527. | Kleine, A. 584. | Orlow, N. 533. | Vandam, L. 589. |
| Cumming, A. C. 524.
525. 528. | Klobb, T. 574. | Ostwald, W. 523. | Van Gysegem, J. 529. |
| Desein, M. 553. | Knoll & Co. 595. | Padon, M. 570. 571. | Vereinig. Fabriken für
Laboratoriumsbedarf
522. |
| Dillner, G. 592. | Koehler 527. | Pantanelli, E. 579. | Vesterberg, A. 569. |
| Döbner, O. 533. 534. | Körner, G. 541. 542. | Parr, A. E. 585. | Waeker, A. 562. |
| Etchegorry, P. 590. | Köhler, E. P. 559. | Parravano, N. 528. | Walden, P. 582. |
| Ewan, Th. 591. | Kreis, H. 590. | Patterson, W. H. 524. | Wallach, O. 562. |
| Fandre, A. 574. | Lacomme, L. 577. | Pénieres, L. 577. | Webster, C. S. St. 525. |
| Farbenfabriken vorm.
Friedr. Bayer & Co.
596. 597. | Lamb, A. B. 527. | Perkin jr., W. H. 566. | Wedding, H. 592. |
| Farmer, R. C. 538. | Lapworth, A. 568. | Pewsner, M. 576. | Wessely, L. 587. |
| Fawsitt, Ch. E. 524. | Lasennec, I. 562. | Pflüger, E. 590. | Weyl, Th. 541. |
| Feigl, J. 578. | Lebean, P. 526. | Pierron, P. 542. | Wiechmann, F. G. 588. |
| Fischer, A. 585. | Leduc, St. 524. | Pontl, U. 570. | Wohl, A. 521. |
| Frits, I. 544. | Leemann, H. 543. | Popowsky, N. 571. | Wohlgemuth, J. 575. |
| Gabriel, S. 553. | Legros, P. A. 589. | Raikow, P. 522. | Wood, J. K. 539. 540. |
| Galimard, J. 577. | Leuchs, H. 535. | Remmert, E. W. 558. | Young, W. J. 538. |
| Gautier, A. 546. | Levi, M. G. 526. | Richards, E. S. 594. | Zanetti, J. E. 570. |
| | Löb, A. 587. | Richter, C. 594. | |
| | Löhnis, F. 585. | Roberts, B. J. P. 523. | |
| | Lumière 546. | Roeder, H. 575. | |

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 8.

20. Februar.

Apparate.

E. Steiger, Ein neuer Gasentwicklungsapparat. Die WOULDsche Flasche *d* (Fig. 15), sowie der Aufsatz *f* dienen als Behälter für die Säure, welche beim Öffnen des Hahnes *A* zu dem im Gefäß *b* enthaltenen, auf einer durchbohrten Hartgummischeibe ruhenden Zink oder Schwefeleisen dringt. Die gebildete schwere Salzsäure sinkt aber nicht hinab, sondern wird von den aufsteigenden Gasblasen in die Höhe gerissen und durch das Trichterrohr *c* (das mittels eines Gummiringes auf der Hartgummischeibe ruht) auf den Boden des Säurebehälters *d* hinabgeführt, während gleichzeitig die spezifisch leichtere S. durch *g* emporsteigt, ohne mit der Salzsäure sofort vermischt zu werden. Infolge dieser Zirkulation wird die S. weit intensiver ausgenutzt, als es beim KIPPSchen App. der Fall ist.

Damit das durch die sogenannte Nachentw. gebildete Gas nicht durch *f* entweichen kann, soll das untere Rohrende des Aufsatzes *b* nur einige mm unter dem Gummistopfen hervorragen, dasjenige von *f* jedoch etwas tiefer stehen. In *f* muß so viel S. enthalten sein, daß der obere Trichterrand *c* bei geöffnetem Hahn *A* ganz mit Fl. bedeckt ist. Der App. läßt sich neu beschicken, ohne daß die durch *r* miteinander verbundenen Aufsätze *b* u. *f* aus der Tabulatur entfernt zu werden brauchen. DRGM. 260018. Zu beziehen von C. DESAGA in Heidelberg. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 752—53. 15/11. 1906; Ztschr. f. d. Phys. u. Chem. Unterricht 20. 32. Jan. 1907. St. Gallen. Chem. Lab. der Kantonschule.) HAHN.

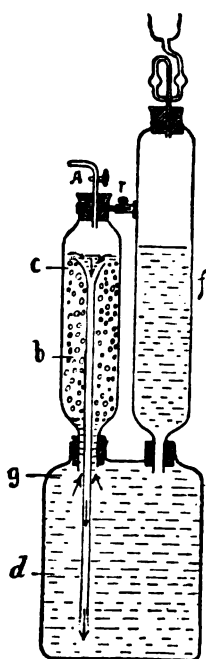


Fig. 15.



Fig. 16.

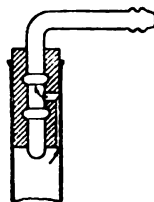


Fig. 17.

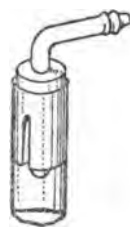


Fig. 18.

Alfred Burger und Martin W. Neufeld, Ein neuer Gasentwicklungsapparat. Der sehr handliche Apparat (Fig. 16) gestattet, von einem Gase, wie z. B. von
XL 1.

dem äußerst giftigen Selenwasserstoff, eben nur die gerade gewünschte Menge darzustellen. Die Säure befindet sich in dem Präparatenstandglas *C*. In dem mit einer seitlichen Rille versehenen Stopfen *D* läßt sich das unten rund zugeschmolzene und mit feinen Löchern versehene Glasrohr *A*, welches das Seleneisen enthält und die Größe eines Probierrohres hat, auf- und niederschieben, wodurch der Gasstrom reguliert und auch ganz unterbrochen werden kann. Damit die Gasblasen nicht durch *C*, sondern nur durch *A* entweichen können, ist etwa $1\frac{1}{2}$ cm über dem Bodenrand von *A* ein ca. 4—5 cm langes, im Durchmesser ca. 2 cm weites Glasrohr *B* an *A* angeschmolzen. *A* trägt oben ein rechtwinkliges Gasableitungsrohr und kann durch einen Glas- oder Quetschbahn verschlossen werden.

Um den Gasstrom sehr fein regulieren zu können, hat einer der Verfasser den in Figur 17 und 18 dargestellten *Hahn* konstruiert. Er besteht aus einem rechtwinklig gebogenen, einseitig zugeschmolzenen Glasrohr und einem wenig porösen, exakt durchbohrten Korkstopfen, der fest auf *A* sitzt und in halber Länge eine nicht über 1 mm tiefe seitliche Rinne, sowie in der Mitte eine sauber ausgeführte radiale Bohrung von ca. 2 mm lichter Weite besitzt. Genau in der Höhe, in der diese Bohrung auf das Glasrohr stößt, hat dieses zwischen zwei ca. 12 mm voneinander entfernten, durch Aufblasen erzeugten wulstigen Ringen, die zur Führung dienen, eine kleine Öffnung. Durch Drehen des anfangs sehr feststehenden Glasrohres läßt sich der Gasstrom sehr genau regulieren. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 777. 1/12. 1906. Berlin. Elektrochem. Lab. der K. Techn. Hochschule.)
HAHN.

P. Raikow, *Verfahren zum Zuschmelzen von Reagensgläsern, Glasröhren und Kolben*. (Vergl. Chem.-Ztg. 30. 867; C. 1906. II. 1153.) Vf. erhitzt den betreffenden Gegenstand an der geeigneten Stelle am Gebläse bis zum Rotglühen, nimmt ihn aus der Flamme und schneidet ihn an der glühenden Stelle mit einer scharfen Schere schnell durch. Beim Durchschneiden werden die gegenüberliegenden Teile der Glaswand in der Schnittlinie durch die Schere gegeneinander gepreßt und verschweißen in dem erweichten Zustand so fest miteinander, daß die Schnittlinie eine geradlinige Naht bildet und die Mündung des betreffenden Gefäßes oder Rohres luftdicht verschließt. (Chem.-Ztg. 31. 71. 23/1. Sofia. Chem. Lab. d. Univ.) GETZ.

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, *Neue Luftpumpe*. Die rotierende, für Laboratorium und Betrieb geeignete Pumpe, „Aplex“, besteht im wesentlichen aus dem im Inneren eigenartig angeordneten Räderwerk aus Stahl, welches durch seine Umdrehungen eine Saugwrkg. ausübt. Das Innere ist vollkommen mit Öl ausgefüllt; Reibung und Abnutzung sind so ausgeschlossen. Die Pumpe liefert für 1 l Raum in einer Minute ein konstantes Vakuum von 1 mm Hg-Säule. Durch Auswechslung einer Schraube ist die Pumpe als Gebläse zu benutzen. (Chem.-Ztg. 30. 1158. 21/10. 1906. Berlin.)
BLOCH.

Harald Lundén und W. Tate, *Ein einfacher Toluolregler und eine einfache Schüttelvorrichtung für Thermostaten*. Die Vf. geben eine einfachere Konstruktion der von DONY (Z. f. Elektroch. 11. 3; C. 1906. I. 417) vorgeschlagenen Verbesserung des Toluolregulators an. Der App. enthält zwei Flüssigkeitsbehälter, von denen das eine mit Toluol, das andere mit CaCl_2 -Lsg. gefüllt ist. Die Einzelheiten sind aus der Abhandlung beigegebenen Figur zu ersehen.

Als Schüttelvorrichtung für Thermostaten wird ein Messingrahmen empfohlen, der um eine horizontale Achse drehbar und mit einem Drahtnetz bespannt ist. An diesem können Flaschen beliebiger Form und Größe festgebunden werden. Durch einen Heißluftmotor wird dieser Rahmen in pendelartige Schwingungen von

je 180° versetzt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 13—15. 1/1. NOBEL-Inst. f. physik. Chem. Stockholm.) SACKUR.

Bertrand J. P. Roberts, *Über ein Kompensationsmikromanometer*. Zwei vertikale, mit einer Indicatorfl. gefüllte Schenkel sind durch ein langes, horizontal ausgebogenes Capillarrohr verbunden, in welchem sich eine Luftblase befindet. Eine Druckdifferenz in den beiden Schenkeln wird durch die horizontale Verschiebung dieser Luftblase angezeigt. Als Indicatorfl. eignet sich nicht W., sondern eine Fl. mit geringerer Oberflächenspannung. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 410—12. 20/12. [8/11.*] 1906.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, H. Moissan, W. Ostwald, T. E. Thorpe, *Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1907*. Über *Wismut* liegen Neubest. in unter GUTHRIE'S Leitung ausgeführten Arbeiten durch BIRCKENBACH, MEHLER, JANSSEN vor, die zu dem runden Wert 208,0 führten. — BAXTER fand als At.-Gew. des Br in zwei Versuchsreihen 79,953, resp. 79,952 (Ag 107,93, Cl 35,473). — BAXTER, HINES, FREVERT fanden für Cd in 4 Verhältnissen 112,470, 112,464, 112,471, 112,470. — Analysen u. Synthesen von CuO durch MURMANN führten für Cu zu 63,53; dieser Zahl wird kein großer Wert zugemessen. — GALLO bestimmte das At.-Gew. des J auf elektrolytischem Wege zu 126,89. — GRAY hat im letzten Jahre ausführlicher über das At.-Gew. des N berichtet und als Mittelwert aller Best. 14,0085, also nahe 14,01, gefunden (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 6; C. 1906. I. 427). Diese Zahlen stimmen ausgezeichnet mit älteren Messungen von GUYE, RAYLEIGH, LEDUC, so daß der bisher angenommene Wert 14,04 jedenfalls als zu groß anzusehen ist. — AMBERG fand für Pd rund 106,7, KRELL 106,78; die bisherige Konstante soll zunächst unverändert bleiben. — GUYE u. TERGAZIAN untersuchten das grundlegende Verhältnis des *Kaliumchlorats* u. fanden, daß dieses mit ca. 2,7 Teilen KCl auf 10000 Teilen KClO₃ zusammenkrystallisiert. Mit dieser Korrektur erniedrigt sich der STASSCHE Wert für Ag auf 107,89 von 107,93. Mit dieser Zahl ermäßigt sich nach dem STASSCHEN Verhältnis für AgNO₃, das At.-Gew. des N auf den von GUYE und GRAY gefundenen Wert. — HINRICHSSEN u. SAHLBOM fanden für Ta 181,0. — URBAIN leitete aus Best. des W. vom *Terbiumsulfat* den Wert Tb 159,22 her. — In einer anderen Arbeit legt derselbe Autor dem *Dysprosium* das At.-Gew. 163,49 bei. FEIT und PRZIBYLLA erhielten durch eine volumetrische Methode für *Lanthan* 139,17, *Praseodym* 140,62, *Neodym* 144,52, *Samarium* 150,47, *Europium* 152,66, *Gadolinium* 157,38, *Ytterbium* 173,52, *Yttrium* 89,40. — In ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie hat BRAUNER bisher noch nicht veröffentlichte At.-Geww. nach eigenen Best. mitgeteilt. *Praseodym* 140,97, *Neodym* 143,89, *Samarium* 150,71, *Gadolinium* 153,78, *Erbium* 167,14, *Ytterbium* 173,08.

Die Vff. halten folgende Änderungen der At.-Geww. in der Tabelle für begründet. N 14,01 statt 14,04, Bi 208,0 statt 208,5, Ta 181 statt 183, Tb 159 statt 160. Andere Änderungen können noch nicht durchgeführt werden, bis weitere Informationen eingetroffen sind.

Zulässig erscheint die Zufügung von *Europium* 152 zur Tabelle.

Zum Schluß werden alle Chemiker, die mit At.-Gew.-Best. beschäftigt sind, aufgefordert, Absüge ihrer Veröffentlichungen an alle Mitglieder der Kommission zu senden, damit die Arbeiten sicher berücksichtigt werden können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 8—14. 26/1. 1907. [26/11. 1906]; Z. f. anorg. Ch. 52. 1—8. 3/1. 1907.

[27/11. 1906]; Z. f. physik. Ch. 57. 626—32. 8/1. 1907; Z. f. angew. Ch. 20. 3—6. 4/1. 1907. [26/11. 1906]; Proceedings Chem. Soc. 23. 2—7. 30/1. 1907.] MEUSSER.

F. A. H. Schreinemakers, *Mischkrystalle in ternären Systemen*. Vf. setzt seine früheren rein theoretischen Betrachtungen (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 53; C. 1906. I. 1592) über die Krystallisation in ternären Systemen fort und behandelt die verschiedenen Typen, die sich aus der Mischbarkeit der 3 Substanzen, aus der Erstarrungs- und der Siedekurve ableiten lassen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 462—501. Jan. 1907. [April 1906] Leyden. Lab. de Chimie inorgan. de l'Univ.) LEDMBACH.

Charles E. Fawcitt, *Die Beziehung des Lösungsdruckes zum Oberflächenzustand bei Metallen*. Die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalls in einer S. hängt von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls ab. Da diese jedoch während der Auflösung verändert wird, ist es zweckmäßig, nur unendlich kleine Auflösungen zu untersuchen, bzw. die EMK. einer Metallelektrode in ihrer Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit zu bestimmen. Die EMK. verschiedener *Stahlsorten* mit abgeschmirgelter Oberfläche ist nahezu unabhängig von dem $\%$ -Gehalt an C und — gegen die Normalelektrode gemessen — etwas kleiner als die des reinen Fe. Durch Abschrecken und Härten erhält man eine amorphe Oberfläche und unedleres Potential. Auch bei *Ag* und *Au* konnte beobachtet werden, daß die gehärtete Modifikation ein unedleres Potential besitzt als die langsam abgekühlte kristallinische. Ätzen mit HNO_3 vergrößert die Oberfläche und macht das Metall um etwa 0,015 Volt unedler. Frisch elektrolytisch niedergeschlagenes Metall verhält sich am unedelsten. Sein Lösungsdruck wird durch Erhitzen verringert. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1133—34. 15/12. [9/11.*] 1906; 26. 3. 15/1. 1907.) SACKUR.

Stéphane Leduc, *Künstliches Wachstum*. Gefällte Silicate sind schlechte osmotische Membranen. Die vom Vf. angewendeten Lagg. zeigen deutlich wachsende, stabile und transportable Gebilde mit Auswüchsen, die Tier- und Pflanzenorganen ähneln. Die Form hängt von der umgebenden Lag. ab. Die membranbildende Fl. „zirkuliert“ in den künstlichen Zellen. Die Membran der künstlichen und der natürlichen Zellen ist für Ionen durchlässig, für große Molekeln wie Rohrzucker nicht; in beiden Fällen bewirkt das Eindringen des W. ein Wachstum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 39—41. 7/1.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Bernhard Merk, *Die Osmose im Dienste der Perkolation*. Der Vf. beschreibt einige App., um feste und fl. Substanzen selbsttätig aus Drogen oder Flüssigkeitsgemischen zu extrahieren. Die Spekulationen des Vfs. müssen im Original eingesehen werden. (Pharm. Zeitung 51. 1139—40. 26/29. 12. 1906.) W. A. ROTH-Greifsw.

W. H. Patterson, *Das Kohleelement*. (Philos. Mag. [6] 13. 181—86. Jan. 1907. [Juli 1906.] Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. der Hochschule. — C. 1907. I. 321.) SACKUR.

B. Abegg und A. C. Cumming, *Zur Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale*. Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Lagg. kann in einfachen Fällen nach den von NERNST und PLANCK gegebenen Formeln berechnet werden; im allgemeinen ist diese Rechnung jedoch schwierig und unsicher, so daß es wünschenswert wäre, die Potentialdifferenz ganz zu eliminieren. Zu diesem Zwecke hat BJERRUM (Z. f. physik. Ch. 53. 428; C. 1905. II. 1485) die Zwischenschaltung einer gesättigten KCl-Lag. empfohlen. Da KCl jedoch nicht sehr leicht l. ist, so versuchen die Vff. andere Zwischenelektrolyte (X) mit größerer Löslichkeit bei dem

Ketten: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1\text{-n. HCl} | \text{X} | 0,1\text{-n. HOHg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$, und finden, daß der berechnete Wert der Kette annähernd nur dann erreicht ist, wenn die Anionen und Kationen der Zwischenelektrolyten gleiche Beweglichkeit besitzen. Am besten bewährte sich eine gesättigte Lsg. von *Ammoniumnitrat* (etwa 11,2-n.). Ebenso gelang diese Elimination bei analogen Ketten mit LiCl (an Stelle des HCl), bei welchen das Flüssigkeitspotential das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Dagegen eignet sich das NH_4NO_3 bei basischen Elektrolyten nicht zur Zwischenschaltung. (Proc. Farad. Soc. London. Dez. 1906; Z. f. Elektroch. 13. 17—18. 18/1. [3/1.] Phys.-Chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab. Breslau.) SACKUR.

R. Abegg und A. C. Cumming, *Über die Ionisation des Silbernitrats*. JAHN hat mit sehr genauen Potentialmessungen an Elektroden zweiter Art die Ionisationswerte starker Elektrolyte untersucht und gefunden, daß die Leitfähigkeit kein exaktes Maß für den Dissoziationsgrad ist (Z. f. physik. Ch. 33. 545; C. 1900. II. 78). Die gleiche Methode wurde für Elektroden erster Art, und zwar Ag in AgNO_3 -Lsg., ausgeführt und das Diffusionspotential durch Zwischenschaltung einer gesättigten NH_4NO_3 -Lsg. eliminiert (cf. vorst. Ref.). Es ergab sich für die Kette $\text{Ag} | \text{AgNO}_3, 0,1 | \text{AgNO}_3, 0,01 | \text{Ag}$ die EMK. 0,0556 Volt bei 25°. Die Berechnung ergibt den übereinstimmenden Wert 0,0557 Volt, wenn man den Dissoziationsgrad des AgNO_3 aus dem Leitvermögen berechnet. Für $\frac{1}{100}\text{-n. AgNO}_3$ gegen $\frac{1}{1000}\text{-n. AgNO}_3$ wurde entsprechend gefunden 0,0580 Volt, berechnet 0,0579 Volt. Aus diesen Messungen folgt also, daß die Berechnung des Dissoziationsgrades aus dem Leitvermögen zulässig ist, und daß das AgNO_3 dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz nicht gehorcht. (Proc. Farad. Soc. London. Dez. 1906; Z. f. Elektroch. 13. 18. 18/1. [3/1.] Phys.-Chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab. Breslau.) SACKUR.

C. S. Stanford Webster, *Bemerkung über Fluorescenz, Luminescenz und chemische Konstitution*. FRANCESCONI und BARGELLINI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 184; C. 1906. II. 1240) haben gefunden, daß die Einführung der Gruppen NH_2 , OH , COOH in den Benzolkern die Fluorescenz erhöhen, während diese durch die Gruppen NO_2 , Cl , Br , Acetyl- und Benzoyl- vermindert wird. Es ist interessant, daß genau das Gleiche für die durch *Ra-Salze* erzeugte Luminescenz gilt.

Vf. hat ferner die Ergebnisse von KAUFFMANN, sowie KAUFFMANN u. GROMBACH über den Zusammenhang von Luminescenz und Konstitution (LIEBIGS Ann. 344. 30; C. 1906. I. 1096) bestätigt. (Chem. News 94. 293. 21/12. 1906.) SACKUR.

W. N. Hartley, *Bemerkung über die kontinuierlichen Strahlen, die in den Funkenspektren der Metalloide und einiger Metalle beobachtet werden*. Im Funkenspektrum der Metalloide Tellur, Arsen, Antimon etc. sieht man außer den charakteristischen Linien noch einen kontinuierlichen Hintergrund, der in dem Funkenspektrum der edlen Metalle, sowie der flüchtigen Metalle fehlt. Vf. hatte daher früher die Hypothese geäußert (Proc. Royal Soc. London 49. 448 1891), daß das kontinuierliche Spektrum durch ein glühendes Oxyd des Metalloids erzeugt wird. Zweifel, die in der Literatur gegen diese Auffassung geäußert wurden, veranlassen den Vf., eingehende Verss. über die Funkenspektren verschiedener Metalloide u. Metalle bei Ggw. verschiedener Gase aufzunehmen. Es ergab sich, daß das die Elektroden umgebende Gas einen deutlichen Einfluß auf das Funkenspektrum ausübt, daß dieser Einfluß mit der Natur des Metalles variiert, und daß das kontinuierliche Spektrum am stärksten in Wasserstoff u. Stickstoff ist, dagegen schwächer in Sauerstoff u. Kohlendioxyd, welches infolge von Dissoziation freien O , enthält. Das kontinuierliche

Spektrum kann daher nicht durch Oxydbildung erklärt werden. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 403—5. 20/12. [8/11.*] 1906.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

J. W. Gifford, *Die Brechungsexponenten von Wasser und Seewasser*. Die Best. des Brechungsexponenten wurden nach der vom Vf. früher beschriebenen Methode ausgeführt (Proc. Royal Soc. London 13. Febr. 1903). Die Resultate werden tabellarisch für Wellen von $0,7950$ — $0,19335 \mu$ u. 15° zusammengestellt. Der Temperaturkoeffizient nimmt mit abnehmender Wellenlänge ab. Die Brechungsexponenten sind mindestens auf $0,000025$ genau. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 406—9. 20/12. [28/6.*] 1906.) SACKUR.

Holland, *Leitfähigkeiten von Mischungen von Schwefelsäure mit Sulfaten*. I. *Bildung von komplexen sauren Salzen*. Eine Lsg. von Schwefelsäure ist stärker dissoziiert als eine gleich konzentrierte Lsg. eines Alkalisulfats. Löst man in einer Lsg. von H_2SO_4 z. B. Na_2SO_4 auf, so nimmt die Leitfähigkeit nicht, wie man erwarten sollte, infolge der Vermehrung der Ionenanzahl, zu, sondern sie nimmt ab; offenbar verschwinden H^+ -Ionen, unter B. komplexer Anionen HSO_4^- . Man übersieht den Einfluß des Sulfates am besten, wenn man die Kurven gleicher Leitfähigkeit zeichnet (Konzentration des Sulfats als Abzisse, der H_2SO_4 als Ordinate. Solche Kurven und dazu gehörige Tabellen werden in großer Zahl für 16° mitgeteilt, und zwar für die Sulfate des Na, Mg, Zn, Cu u. NH_4 . Alle diese Salze verhalten sich gleichartig. In sehr verd. Schwefelsäuren ($<2\%$) wächst die Leitfähigkeit durch den Zusatz des Sulfats. In der 3% ig. H_2SO_4 wird das Leitvermögen durch den Zusatz des Sulfats nicht verändert. Hieraus schließt der Vf., daß in dieser so viel H^+ -Ionen verschwinden, wie Metallionen hinzukommen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1240—55. 20/12. [11/5.*] 1906.) SACKUR.

Paul Lebeau, *Über die Existenz des Bromchlorids*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1161—63. 5/12. 1906. — C. 1907. I. 9.) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Einwirkung von Fluor auf Chlor und über eine neue Bildungsweise der unterchlorigen Säure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1158—61. 5/12. 1906. — C. 1906. II. 1472.) DÜSTERBEHN.

M. G. Levi und F. Ageno, *Elektrolytische Oxydation in Gegenwart von Fluor-Ionen*. (Cf. S. 212.) Die Vf. elektrolysieren 1 n. alkal. Lsg. von Ammoniumsulfat oder 3 n. Ammoniaklsg. in Ggw. von NaF oder KF. Um die Anodengase aufzufangen, schlagen die Vf. ein einfaches und bequemes Verf. ein: Die Pt-Anode sitzt an einem U-förmig gebogenen Glasrohr mit Hg und Pt-Draht; über sie ist ein kleines, weites Glasrohr gestülpt, auf das oben mittels Schlauch und Quetschhahn eine Glasbürette mit seitlichem Niveauröhr gesetzt ist. Glatte Pt-Elektroden werden benutzt, die Kathode steht in einer mit NaOH oder KOH gefüllten Pukalzelle. N, O, Nitrit und Nitrat werden bestimmt. Die Ggw. des F⁻ erhöht das Potential und verbessert daher die Ausbeute an Nitrat; doch ist der Einfluß nicht sehr groß. Stets gehen ca. 20% der Stromenergie verloren, ohne daß ein plausibler Grund dafür angegeben werden kann. — Schließlich werden $MnSO_4$ -Lsg. mit Zusatz von H_2SO_4 oder HF elektrolysiert; die Oxydationsprodd. werden spektralanalytisch festgestellt. Schwach schwefelsaure Legg. geben Mangansulfat und Mangandioxyd, stark schwefelsaure nur Mangansulfat. Bei HF-Zusatz (4 n.) entstehen reichliche

Mengen Übermangansäure. Eine quantitative spektralanalytische Best. wird versucht, indem die Lsg. bis zum Verschwinden der Absorptionsbanden verd. werden; die entsprechende Konzentration war vorher bestimmt worden. Doch stört die infolge der Hydrolyse des Mangansalzes eintretende Trübung. — Eine Oxydation organischer Substanzen durch Elektrolyse in Ggw. von F^- -Ionen gelingt nicht, so daß als einzige praktische Anwendung der Methode die Darst. von Persulfat bleibt. Stets wirkt das F^- -Potential erhöhend. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 615–20. 18/11. [März–April*.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. — Röm. Internat. Kongr.)
W. A. ROTH-Greifswald.

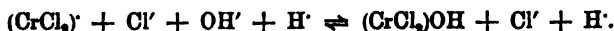
David Stanquist, *Bestimmung des elektrischen Leitvermögens von Jod-, Brom- und Chlorkalium in Äthyl- und Methylalkohol*. Das Leitvermögen des benutzten A. bei 0° ist in maximo 0,00000036, das des Methylalkohols in maximo 0,0000028. Die Lsgg. werden bei 0° in Kolben dargestellt und bei 0° und 18° mittels Tauchelektroden oder in einem KOHLRAUSCHschen Gefäß mit zwei konzentrischen Zylinder-elektroden gemessen. (Kapazität 0,025 und 0,018.) Die verdünntesten Lsgg. sind $\frac{1}{1000}$ -n. Die Normalitäten werden auf 18° umgerechnet. Die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens sind in A. 0,026–0,033, in Methylalkohol 0,013–0,019. Die molekularen Leitvermögen in $\frac{1}{1000}$ -n. Lsgg. sind bei 0° in A. für KJ 25,33, für KBr 24,44, für KCl 22,59, in Methylalkohol 66,5, 64,5 und 62,0. Δ_∞ ist für KJ in A. 25,5, für KBr in A. 26,4. In einer $\frac{1}{2}$ -n. KJ-Lsg. in A. sind 56% dissoziiert, in einem $\frac{1}{100}$ -n. KBr-Lsg. in A. 65%. (Arkiv för Kemi 2. Heft 25. 1–8. 15/8. 1906. [6/6*.] Stockholm. Elektrochemisches Lab. der Technischen Hochschule.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Koehler, *Zersetzlichkeit von Chlorkalklösungen*. Bei dem Vers., den Glasstöpsel einer zu etwa $\frac{1}{2}$ mit Chlorkalklsg., d. h. einer weißlich trüben Fl., gefüllten, braunen, 60-cem-Flasche durch gelindes Erwärmen des Flaschenhalses zu entfernen, explodierte die Flasche in einem Augenblick, wo die Flasche selbst kaum handwarm war. (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 833–34. 15/12. 1906. Genf.)

DÜSTERBEHN.

Alvin J. Cox, *Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1694–1710. Dez. 1906. — C. 1906. II. 1169.)
MEUSSER.

Arthur B. Lamb, *Die Farbänderung von grün nach violett in Chromchloridlösungen*. WEINLAND und KOCH haben beobachtet, daß aus Lsgg. des grünen $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ durch Silbersalze starker SS. nicht vollständige, durch Silbersalze schwacher SS. sofort völlige Fällung des Cl stattfindet (Z. f. anorg. Ch. 39. 296; C. 1904. II. 85). GODEFROY und RECOURA beobachteten, daß HCl die Umwandlung der grünen Lsg. in violette verzögert. WEINLAND und KOCH fanden, daß starke SS. die Fällung zweier der drei Cl fast ganz, Essigsäure nur die eines Cl verhindern kann. Je stärker also die S. ist, desto geringer ist die Fällbarkeit. Diese ist zweifellos durch die Umwandlung des grünen Salzes in das violette bedingt. Vf. hat nun die Wrkg. des H^+ auf diese Umwandlung durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt und dabei bestätigt gefunden, daß die Umwandlung durch viel H^+ verzögert wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß in $CrCl_3$ -Lsgg. das $CrCl_3$ hydrolysiert ist, indem sich etwa als erste Stufe folgendes Gleichgewicht einstellt:



Bei diesem wird die Konzentration der Base der des OH' direkt u. durch das Gleichgewicht mit dem W. der Konzentration des H^+ umgekehrt proportional sein. Wenn die B.-Geschwindigkeit der Base für die Rk.-Geschwindigkeit des Prozesses in Betracht kommt, so müßte sie in gleicher Weise von den Konzentrationen an

OH' und H' abhängen. Das Gleiche gilt für den Fall, daß zwei Cl durch OH ersetzt werden. Beides wird in wss. Lsgg. eintreten, wahrscheinlich die zweite Hydrolyse in höherem Maße. Die Cl'-Hydrolyse im grünen Komplex würde also in einer Lsg. eintreten, deren OH'- und H'-Konzentration durch den Grad der Hydrolyse des verschwindenden grünen Komplexions (CrCl_2') und des sich bildenden violetten (Cr'') bedingt ist. Wenn letzterer weniger als ersterer hydrolysiert wäre, dann würde die H'-Konzentration mit fortschreitender Farbänderung abnehmen (Autokatalyse). Wäre letzterer stärker hydrolysiert, dann würde die Konzentration des H' zunehmen (negative Autokatalyse). (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1710—15. Dez. [27/10.] 1906. New-York. HAVEMEYER Chem. Lab. of the Univ.) MEUSSER.

B. Abegg u. A. C. Cumming, *Zur Elektrochemie des Bleis*. Über die Konzentration der *Plumbionen* in Lsgg. des vierwertigen Bleis ist noch nichts Sicheres bekannt, wahrscheinlich ist sie stets sehr gering. Ihre Kenntnis ist notwendig, um ihre Tendenz, in Pb'' -Ionen überzugehen, also das Oxydationspotential des vierwertigen Bleis nach der NERNSTschen Formel zu bestimmen. Um möglichst stark dissoziierte Lsgg. von Pb'''' -Ionen herzustellen, wurde die Löslichkeit von PbO_2 in Lsgg. konz. HNO_3 bestimmt. Sie ergab sich bei 25° in 5,3 n. HNO_3 zu 0,104, in 11,5 n. zu 1,57 Millimol im Liter. Man kann annehmen, daß in diesen Lsgg. die Konzentration der Pb'''' -Ionen angenähert gleich der Löslichkeit ist. Darauf wurde die EMK. einer Pt-Elektrode in diesen an PbO_2 gesättigten Lsgg. bei Ggw. bekannter Mengen Plumbonitrat gegen die Normalelektrode gemessen; die Plumbionenkonzentration wurde ebenfalls elektromotorisch berechnet, und zwar auf Grund des nach eigenen u. von LABENDZINSKI (Z. f. Elektroch. 10. 77) ausgeführten Messungen angenommenen Potentials $\text{Pb}/1 \text{ n. Pb}'' = -0,14$ Volt. Allerdings sind diese Werte infolge der mangelnden Kenntnis des Dissoziationsgrades des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ unsicher. Mit einiger Annäherung ergibt sich, daß das Oxydationspotential $\text{Pb}''''/\text{Pb}''$, d. h. die EMK. einer Pt-Elektrode in an Pb'''' - u. Pb'' -Ionen normaler Lsg. zu +1,8 Volt angenommen werden kann (gegen die H_2 -Elektrode). Dann folgt nach der LUTHERschen Regel die Übergangstendenz Pb'''' -Ionen zu $\text{Pb} = +0,8$ Volt. Diese Werte stimmen gut überein mit Messungen, die an PbO_2 -Elektroden in mit PbO gesättigter H_2SO_4 ausgeführt wurden, wenn man die Löslichkeiten des PbO u. PbSO_4 in dieser S. in Rechnung zieht. (Proc. Farad. Soc. London. Nov. 1906; Z. f. Elektroch. 13. 19—21. 18/1. [4/1.] 40. 1/2. Breslau. Phys.-Chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

I. Bellucci und N. PARRAVANO, *Über die Eigenschaften des Hydrosols der Bleisäure*. (Cf. S. 222.) Neutrale Hydrosole, die Kali und PbO_2 enthalten, erniedrigen den F. des W. gar nicht, schwach alkal. Hydrosole, die durch kürzere Dialyse gewonnen sind, geben kleine Erniedrigungen, die um so kleiner werden, je länger man dialysiert. — Die Ausfällung der Hydrosole durch Elektrolyte ist noch nicht vollständig erklärt; das Phänomen ist sehr kompliziert u. mannigfaltig. Die Vff. arbeiten mit 5 ccm eines Hydrosols, das im l 0,759 g PbO_2 u. 0,022 g K_2O enthält; 1 ccm von 0,01-n. Elektrolytlsgg. wird zugesetzt. Kaliumjodid, Ferrocyanid, Tartrat und Fluorid fallen sofort und vollständig, Acetat, Chromat, Jodat, Nitrat, Sulfat, Rhodanid, Chlorid, Bromid, Dichromat, Permanganat, Chlorat, Perchlorat, Ferricyanid nur teilweise, Jodat, Oxalat, Carbonat und Arseniat sind inaktiv. Von Chloriden fallen sofort und vollständig Al, Fe''' , Cr, Sr, Ba, Mg, Cd, Hg, Mn, Ni, Co, Cu, partiell NH_4 , Cs, Li, K, Rb u. Na. Kaliumarsenit reagiert mit der Lsg. chemisch, ein ziemlich seltener Fall. Bei den Anionen ist kein deutlicher Zusammenhang zwischen Valenz und Fällungsvermögen, wie bei den Kationen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 631—35. [18/11*.] Rom. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Heyn und O. Bauer, *Kupfer und Phosphor*. (Z. f. anorg. Ch. 52. 129—51. 23/1. 1907. [11/7. 1906.] Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt. — C. 1906. II. 1597.) HAHN.

H. Greinacher, *Über einige radioaktive Probleme*. Der Vf. hat versucht, nachzuweisen, ob aus *Polonium* (von MARCKWALD) *Helium* entsteht. Die Methode war die von LILIENFELD ausgearbeitete spektroskopische (Ann. der Physik [4] 16. 931), die gestattet, in einem Gasgemisch noch 2% He nachzuweisen. Der Vers. fiel negativ aus, es wurde kein He gefunden, obwohl die Annahme, daß jedes α -Teilchen ein Heliumatom darstellt unter Benutzung der Zerfallskonstante des Poloniums ein positives Resultat erwarten ließ. Möglicherweise verwandeln sich nur die radioaktiven Emanationen, aber nicht die festen Elemente in Helium.

Es wäre von Interesse, das Spektrum des Poloniums festzustellen; dazu müßte man dasselbe in GEISLERschen Röhren aus Quarz verdampfen. Da nach Vers. des Vfs. Polonium schon oberhalb 600° sublimiert, so scheint ein solcher Vers. aussichtsreich zu sein.

Schließlich diskutiert der Vf. die Frage nach der Radioaktivität der übrigen Elemente und bringt eine Anzahl von Methoden in Vorschlag, die dieses Problem der Lösung näher bringen könnten. (Naturw. Rundsch. 31. 671—74. 20/12. u. 683 bis 686. 27/12. [Nov.] 1906. Heidelberg.) SACKUR.

Julius Meyer, *Über leichtflüssige Legierungen*. HEINE (S. 149) hat in seiner Arbeit die neuere Literatur nicht berücksichtigt, denn sonst hätte er einen Zusammenhang zwischen Zus. u. F. und ferner eine Erklärung für die Schwankungen des F. einer Legierung gefunden. Wenn nämlich eine Legierung aus zwei Metallen besteht, die weder eine chemische Verb., noch Mischkrystalle bilden, so berechnet sich innerhalb derselben Grenzen wie bei Legg. überhaupt die Erniedrigung des F. aus F. und Schmelzwärme des Lösungsmittels. Damit ist zugleich erklärt, daß beim Erstarren einer solchen Legierung zwei Haltepunkte des Thermometers beobachtet werden: Beginn der Abscheidung des festen Lösungsmittels und B. des Eutektikums. Und damit hängt dann weiter eine Entmischung der Legierung zusammen, deren Größe umgekehrt einen Einfluß auf den F. ausübt. Diese Entmischung ist übrigens bei der Probenahme für die Analyse zu beachten; es wird zu empfehlen sein, um eine wirkliche Durchschnittsprobe zu erhalten, diese der geschmolzenen Legierung zu entnehmen. Im allgemeinen ist der eutektische Erstarrungspunkt der tiefste; ein Herabsetzen desselben ist nur durch Zusatz eines dritten Metalles möglich, dessen Wrkg. sich bis zur B. des ternären Eutektikums erstreckt. Diejenige Legierung wird also den niedrigsten F. haben, die das Eutektikum der größten Zahl von Metallen ist. Bildet ein Metallpaar eine Verb. oder Mischkrystalle, so haben diese ihren eigenen F., welcher gewöhnlich höher und immer konstant ist. Durch Zusatz eines anderen Metalles kann dann dieser F. ebenfalls herabgedrückt werden. (Chem.-Ztg. 31. 57—59. 19/1. München. Lab. f. angew. Chem.) FRANZ.

Organische Chemie.

Joseph Van Gysegem, *Über das normale Methylheptylcarbinol* $H_7C \cdot CH(OH) \cdot C_7H_{15}$. Zur Darst. des n. primären Heptylalkohols $(HO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_{13}$ oxydierte Vf. 300 g Önanthol durch Eintropfenlassen in eine k. gehaltene Leg. von 300 g Kaliumbichromat in 900 g H_2SO_4 und 450 g W. zu Heptylsäure, stellte durch Erhitzen in A. mit einigen Tropfen H_2SO_4 den Äthylester dar und reduzierte diesen in alkoh. Leg.

mit Na. Die Ausbeute an reinem *Heptanol*, Kp. 175°, betrug 90%. Das Bromid daraus, Kp. 178°, das man mit gasförmiger HBr erhält, läßt man allmählich zu Mg in Ä. laufen, und zu der so entstehenden Lsg. der Organomagnesiumverb. ebenso langsam unter Kühlung die Lsg. des frisch dargestellten Aldehyds $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$. Es bildet sich so *n. Methylheptylcarbinol*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$, das aber durch Ausschütteln mit NaHSO_4 von einem mitgebildeten Körper von Aldehyd- oder Ketonatur befreit werden muß. Die Ausbeute an reinem Carbinol beträgt 80–85%. Farblose, etwas dicke Fl. von ransigem Geruch und bitterem, Übelkeit erregendem Geschmack. D^{20}_D 0,84708. F . –35 bis –36°. Kp_{747} 197–198°. $n = 1,43533$. Bei der Oxydation mit 3 Atomen O aus Chromsäuremischung in der Kälte entsteht leicht *Methylheptylketon* $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$, eine farblose, bewegliche, in W. unl. Fl. von angenehmem Fruchtgeruch u. unangenehmem Geschmack. D^{20}_D 0,8281. Kp_{761} 191–192°, also sehr wenig verschieden von dem Kp. des Alkohols. $n = 1,42791$. Die Verb. mit NaHSO_4 entsteht leicht und quantitativ. Oxydiert man mit wieder 3 Atomen O aus Chromsäuremischung in der Wärme weiter, so entsteht aus dem Methylheptylketon *Essigsäure* und *n. Önanthyl- oder Heptylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{COOH}$, Kp. 220–221°, sonst aber kein Prod., was bemerkenswert ist, weil das isomere Äthylhexylketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$, infolge doppelter Spaltung Essigsäure und Önanthylsäure, sowie Propionsäure und Capronsäure liefert. Eine zweite Darstellungsweise des Methylheptylketons nach BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 12. 17; C. 1902. I. 299) aus Acetonitril und Heptylmagnesiumbromid in äther. Lsg. gab nur schlechte Ausbeute.

Sättigt man *Methylheptylcarbinol* in der Kälte mit gasförmiger HCl und erwärmt es in geschlossenem Gefäß auf dem Wasserbad, so entsteht sein *Chlorwasserstoffester*, $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$, eine farblose Fl. von schwachem Geruch. D^{20}_D 0,8563. Kp_{764} 190°. Selbst bei –75° noch nicht fest. In entsprechender Weise wird der *HBr-Ester* dargestellt. D^{20}_D 1,081. Kp_{100} 140°. Kp_{768} 208–209° unter leichter Zers. $n = 1,45357$. *Essigsäureester*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$. B. aus dem HBr-Ester u. Ag-Acetat in Ä. Farblose Fl. mit Fruchtgeruch, unl. in W. D^{20}_D 0,8804. Kp_{755} 214–215°. $n = 1,42251$. — *n. α -Methylmonyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$. B. aus $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{OCH}_3$ u. *n. Heptylmagnesiumbromid* $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{MgBr}$ in leichter Rk. mit fast theoretischer Ausbeute. Eine bewegliche Fl. von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack, unl. in W., D^{20}_D 0,8228. Kp_{760} 188–189°. — *n. Äthylmonyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$. B. analog der Methylverb. Kp_{757} gegen 200°. D^{20}_D 0,8193. $n = 1,423$. — *n. Nonylen*, $\text{C}_9\text{H}_{19} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$ (?). B. bei der Dest. des HBr-Esters $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$ über KOH-Pulver. Farblose, sehr bewegliche Fl. von eigenartigem, durchdringendem Geruch. D^{20}_D 0,8371. Kp_{766} 153–154°. $n = 1,42031$. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 692–706. 3/11°. 1906. Lüttich. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Frank Tutin u. Archie Cecil Osborn Hann, *Die Beziehung zwischen natürlichen und synthetischen Glycerylphosphorsäuren*. II. Teil. (Forts. von J. Chem. Soc. London 87. 249; C. 1905. I. 1081. 1308.) Zur Aufklärung der Natur der *Glycerylphosphorsäuren* haben die Vff. die *unsymmetrische* oder *α -Säure*, $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{PO}_3\text{H}_2$, u. die *symmetrische* oder *β -Säure*, $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHO}\cdot\text{PO}_3\text{H}_2$, synthetisch dargestellt u. die Barium- u. Brucinsalze mit denen der natürlichen SS. aus Eierlecithin und der synthetischen SS. aus Glycerin u. Phosphorsäure (l. c.) verglichen. Das Resultat ergibt, daß die natürlichen und die synthetischen Glycerylphosphorsäuren verschieden konstituierte Gemische der *α -* u. *β -SS.* sind. — *α -Glycerylphosphorsäure*, $\text{OP}(\text{OH})_2\text{OCH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Aus *β -Dichlorhydrin* und $1\frac{1}{2}$ Mol. kristallisierter Phosphorsäure beim 8-stündigen Erhitzen auf 150–155°. Die S. wurde zuerst in das Ca-Salz übergeführt. Farblose Krystalle. Ba-Salz, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PbA}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Blättchen aus W., leichter l. in k. als in h. W. (6,6122 g Lsg. bei 17° enthalten

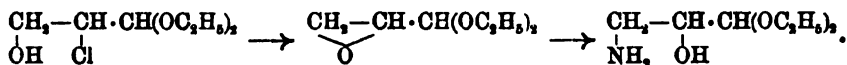
0,2484 g Salz). Brucinsalz, $C_{40}H_{61}O_{14}N_4P \cdot 9H_2O$. Rosetten von Nadeln aus W., F. 157–158° (wasserfrei), $[\alpha]_D$ (wasserfrei) –32,5° (0,2178 g in 25 ccm absol. A.), –25,3° (0,1608 g in 25 ccm W.). — β -Diglycerolphosphorsäure, $OP(OH)(CH_2OH)_2$. Aus äquivalenten Mengen α -Dichlorhydrin und Phosphorylchlorid bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen. Ca-Salz, $C_12H_{22}O_{16}P_2Ca \cdot 13H_2O$. Lange Nadeln aus W., F. 249–250°, sl. in A., zwl. in W., Chlf. und Bzl., unl. in PAe. Kocht man dies Ca-Salz in W. mit $\frac{3}{4}$ der zur Bindung des Ca nötigen Menge H_2SO_4 4 Stdn., so erhält man das Ca-Salz der β -Glycerolphosphorsäure, $OP(OH)_2OCH(CH_2OH)_2$. Ba-Salz, $C_8H_{10}O_8P_2Ba \cdot H_2O$. Weißes, amorphes Pulver. 9,9378 g der wss. Lsg. enthalten bei 17° 0,2702 g Salz. Brucinsalz, $C_{40}H_{61}O_{14}N_4P \cdot 11\frac{1}{2}H_2O$. Kurze Nadeln aus W., F. 157–158° (wasserfrei), $[\alpha]_D$ (wasserfrei) –28,1° (0,2071 g in 25 ccm absol. A.), –23,9° (0,1600 g in 25 ccm W.). — Natürliche Glycerolphosphorsäure (aus Lecithin). Ba-Salz, $C_8H_{10}O_8P_2Ba \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Aggregate von Blättchen aus W. Optisch-inaktiv. 5,5110 g einer wss. Lsg. bei 17° enthalten 0,3968 g Salz. Brucinsalz, $C_{40}H_{61}O_{14}N_4P \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$. Kurze Nadeln aus W., F. 158–159° (wasserfrei), $[\alpha]_D$ (wasserfrei) –27,9° (0,2464 g in 25 ccm absol. A.), –23,9° (0,1593 g in 25 ccm W.). — Synthetische Glycerolphosphorsäure (l. c.). Ba-Salz, $C_8H_{10}O_8P_2Ba \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Körniges Pulver aus W., 5,9159 g der wss. Lsg. bei 17° enthalten 0,1102 g Salz. Brucinsalz, $C_{40}H_{61}O_{14}N_4P \cdot 7H_2O$, F. 158–159° (wasserfrei), $[\alpha]_D$ (wasserfrei) –28,2° (0,2366 g in 25 ccm absol. A.), –24,6° (0,1607 g in 25 ccm W.). Die synthetische S. wird durch Kochen mit W. nicht verändert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 273. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1749–58. Nov. 1906. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)

POSNER.

Paul Mayer-Karlsbad, Zur Frage der Vergärbbarkeit von Methylglyoxal. 1%ige, 2%ige u. 5%ige wss. Lsgg. von Methylglyoxal werden durch lebende Brauereihefe nicht vergoren. (Biochem. Ztschr. 2. 435–37. Jan. 1907. [31/12. 1906]. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

MEISENHHEIMER.

A. Wohl u. H. Schweitzer, Über den Aminomilchsäurealdehyd. Die Amino-oxyaldehyde der Fettreihe, von welchen bisher nur das Glucosamin bekannt ist, mußten von den ungesättigten Acetalen aus durch Anlagerung unterchloriger S. und Austausch des Halogens gegen NH_2 zugänglich sein. Der aus Acroleindäthylacetal und $HClO$ (WOHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1799; C. 98. II. 419) entstehende Körper ist bereits von WOHL u. EMMERICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2763; C. 1900. II. 947) als α -Chlor- β -oxypropionacetal, $CH_3(OH) \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, aufgefaßt worden, und diese Auffassung konnte jetzt durch Oxydation zu der entsprechenden Acetalsäure, $(C_2H_5)_2CH \cdot CHCl \cdot COOH$, bestätigt werden. — Die Einw. des NH_3 auf das Oxychlorpropionacetal verläuft sehr träge, läßt sich aber durch Zufügen von NaJ (WOHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1951; C. 1906. II. 222) so beschleunigen, daß das gesuchte Aminocetal in guter Ausbeute gewonnen wird; auch hier reagierten die Dimethylacetale weit glatter als die analogen Äthyl-derivate. — Die Aufspaltung u. Oxydation des Aminocetals führte zum Isoserin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, — ein Beweis, daß die Rk. nicht in einem einfachen Austausch des Halogens gegen den NH_2 -Rest besteht, sondern über die Zwischenstufe des Oxyds verläuft:



Das so erhaltene Aminomilchsäureacetal gab bei der hydrolytischen Spaltung das gut krystallisierte und recht beständige Chlorhydrat des Aminomilchsäurealdehyds; als dieses Salz jedoch mit Diäthylamin nach dem Verf. von BREUER (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 31. 2193; C. 98. II. 802) behandelt wurde, resultierte nicht der Oxyaminaldehyd selbst, sondern ein trimolekulares Anhydroprod. desselben. In der wss. Lsg. des letzteren vollzog sich, ähnlich wie beim Glycerinaldehyd (WOHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2394; C. 98. II. 1008), jedoch langsam, die Depolymerisation, und nach 5 Tagen wurde der auf die Formel $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ stimmende Wert für das Mol.-Gew. gefunden. — Durch verd. HCl wird das Anhydrid sowohl in monomolekularer wie auch in trimolekularer Form in das Chlorhydrat des Aminoaldehyds zurückverwandelt. — Die Beständigkeit der monomolekularen Form des Anhydroprod. gegen W. und das Resultat der hydrolytischen Spaltung durch SS. sprechen zugunsten der obigen Formel und gegen die Annahme, daß bei der Anhydrierung die Hydroxylgruppe des Aminoxyaldehyds mitgewirkt hat; mit dieser Auffassung steht auch im Einklang, daß Oxyaldehyde, wie Glycerin- u. Glykolaldehyd, ohne Wasserabspaltung dimolekulare Halbacetale bilden, die schon durch W. wieder zerlegt werden.

Zur Darst. der unterchlorigen Säure übergossen Vff. 50 g NaHCO_3 mit 600 ccm W. und leiteten unter Turbinieren, Kühlen mit Eis und Ausschluß grellen Tageslichtes so lange Chlor ein, bis eine Probe der Fl. beim Erwärmen mit BaCl_2 keinen Nd. mehr von BaCO_3 gab. — Dann wurde der Gehalt der Lsg. an HClO durch Titration ermittelt u. die entsprechende Menge in W. suspendierten *Acroleinacetals* unter starker Kühlung hinzugefügt. Nach nur 2 Min. langem Schütteln wurde noch unverbrauchte unterchlorige S. mittels Thiosulfat + Alkali zerstört und das entstandene β -Oxy- α -chlorpropionacetal ausgeäthert. Ausbeute aus dem Methylacetal 65%, und bei Anwendung der Äthylverb. 71% der Theorie. — β -Oxy- α -chlorpropiondiäthylacetal, $\text{Kp}_{11.}$ 106°; die *Benzoylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, hat den $\text{Kp}_{0.5.}$ 128°. — β -Oxy- α -chlorpropiondimethylacetal, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Angenehm riechendes Öl; $\text{Kp}_{11.}$ 97–98°; 1 g ist in etwa 5 ccm W. l. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$, $\text{Kp}_{0.25.}$ 68°. — Vers., auf dem gleichen Wege, an das *Acrolein-dimethylacetal*, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, vom Kp. 80° auch HBrO u. HJO anzulagern, führten nicht zum Ziel; in ersterem Fall bildete sich hauptsächlich α,β -Dibrompropiondimethylacetal, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, während mit der Jodverb. ein dunkelgefärbtes Öl resultierte, das bei ca. 80° sich explosionsartig in eine schwammige Kohle verwandelte. — Die Oxydation des Oxychlorpropiondimethylacetals wurde mit KMnO_4 in wss.-alkal. Fl. bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur durchgeführt und lieferte bis zu 56% der theoretischen Menge an dem eine süße, hygroscopische M. darstellenden *K-Salz der α -Chlor- β,β -dimethoxypropionsäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOH}$. — Die Veresterung dieser S. durch Behandeln der K-Verb. mit Alkyljodiden nach dem von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 893; C. 1906. I. 1229) bei der γ,γ -Diäthoxybuttersäure beschriebenen Verf. ergab nur geringe Ausbeuten, weil das bei der Umsetzung entstehende NaJ mit dem chlorhaltigen Salz hochadd. jodhaltige Prodd. lieferte. Der *Methylester*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$, bildete eine angenehm riechende Fl. vom $\text{Kp}_{11.}$ 86°, der *Äthylester der α -Chlor- β,β -diäthoxypropionsäure*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, zeigt den $\text{Kp}_{11.}$ 116–117°.

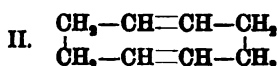
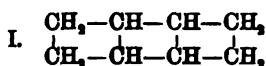
Zur Darst. des β -Amino- α -milchäuremethylesteracetals wurden 48 g Oxychlormethylacetal mit 55 g NaJ und 700 ccm etwa 15-fach-n. methylalkoh. NH_3 48 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt; dann wurde das dunkelgefärbte Filtrat vom NH_4Cl eingedampft, der ölige Rückstand mit verd. HCl neutralisiert, unverändertes Chloracetal ausgeäthert, die Lsg. mit 7,5-fach-n. wss. KOH durchgeschüttelt, mit etwas W. verd. und mit K_2CO_3 ausgesalzen. Die sich hierbei bildende obere dunkle Schicht enthält die gesuchte Base wahrscheinlich in der Form eines Hydrats, das ihr durch Solvensien nicht entzogen werden kann. Das Aminomilchäuremethylesteracetal geht unter 11 mm Druck bei 110–111° über und erstarrt alsbald unter lebhafter Wärmeentw. zur Krystallmasse. Flache Nadeln aus wenig Essigester;

F. 55—58°; ll. in A., W., Essigester, Bzl., Aceton, fl. NH_3 ; wl. in Ä., PAe.; flüchtig mit Wasserdampf; gibt die Isonitrilrk.; raucht mit SS. an der Luft. — Die entsprechende *Äthylverb.*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ist im Gegensatz zur Methylbase in Ä. ll.; Kp_{14} . 120—121°. — Zur Umwandlung in *saure* β -Amino- α -milchsäurealdehyd, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, HCl, wurde die Methylacetalbase mit gekühlter rauchender HCl übergossen, 1—2 Min. erwärmt und dann im Vakuum eingedunstet. Derbe, meist zu sternförmigen Gebilden vereinigte, kurze Nadeln, die sich bei 137° bräunen und bei 147° völlig verkohlt sind; ll. in W., fast unl. in organischen Solvensien; reduziert FEHLINGSche Fl. und ammoniakal. Ag-Lsg. stark. — Pt-Salz, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Rhombische Tafeln, die sich bei 155° bräunen und bei 185° schwarz geworden sind; l. in W., unl. in A. — *Saures Semicarbasen* des β -Amino- α -milchsäuremethylacetals, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Krystallbrei; erweicht bei 72°, schmilzt bei 74—75° unter Aufschäumen; all. in W., wl. in A.; wird aus Methylalkohol durch Ä. flockig gefällt; verdunstet an der Luft. — Das *saure Phenylhydrason* schm. bei 209—210°; das Oximechlorhydrat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Zur Oxydation wurde das Aminomilchsäureacetalchlorhydrat durch kurzes Erwärmen mit HBr verseift u. darauf 5 Tage mit Bromwasser stehen gelassen; das sich hierbei bildende *Isoserin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, wurde dann nach der von E. FISCHER und TIEMANN für die Oxydation des Glucosamins zur Chitaminsäure angegebenen Methode weiterverarbeitet u. in Form seines Phenylisocyanatderivate vom F. 180—181° (E. FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3796; C. 1902. II. 1414) identifiziert. — Die Gewinnung des *freien Aldehyds* aus dem Chlorhydrat wurde durch 24-stdg. Schütteln einer Suspension des Salzes in absol. A. + etwas Chlf. mit Diäthylamin versucht; das entstandene Prod. erwies sich jedoch als *trimolekularer Anhydro- β -amino- α -milchsäurealdehyd* (*isoserinaldehyd*), $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO})_3$; nicht deutlich krystallinisches, geschmackloses, weißes Pulver; bräunt sich bei 125° und ist gegen 200° völlig zers.; all. in W., fast unl. in organ. Solvensien; läßt sich aus der Lsg. in sehr viel trockenem Pyridin durch absol. Ä. als flockiger Nd. fällen; die wss. Lsg. reagiert alkal. und reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. unter Spiegelbildung, FEHLINGSche Lsg. dagegen nur äußerst langsam. — Bei der kryoskopischen Best. erwies sich der Aldehyd in frisch bereiteter wss. Lsg. als trimolekular; nach 3-tägigem Stehen ergaben sich jedoch auf die dimolekulare Formel stimmende Zahlen, und nach 5 Tagen war die Verb. monomolekular geworden; ein weiteres Sinken der Depression trat dann auch nach 10 Tagen nicht mehr ein. Die wss. Fl. reduzierte nunmehr FEHLINGSche Lsg. sehr stark und gab mit H_2PtCl_6 das gleiche Doppelsalz wie das monomolekulare Chlorhydrat des Isoserinaldehyds; letzteres entstand auch, wenn man die mit einigen Tropfen HCl versetzte wss. Lsg. des trimolekularen Körpers über H_2SO_4 im Vakuum eindunsten ließ. Kochen mit starkem Alkali führte vollständige Zers. herbei. — Vff. wollen versuchen, auch den isomeren Serinaldehyd zu erhalten, dann die Aldehyde in die optischen Isomeren spalten und letztere mittels salpetriger S. in die zugehörigen aktiven Glycerinaldehyde verwandeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 92—102. 26/1. 1907. [20/12. 1906]. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

H. Orlow, *Über eine Adsorptionsverbindung von basischem Praseodymacetat mit Jod*. Der mit NH_3 aus einer Lsg. von Praseodymacetat gefällte Nd. gibt mit J oder einer J-Lsg. eine violettblaue Färbung. Die Eigenschaften dieser Adsorptionsverb. sind dieselben wie bei der Lanthanverb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 719; C. 1904. I. 1001). (Chem.-Ztg. 31. 45. 16/1. Staraja-Russa.) FRANZ.

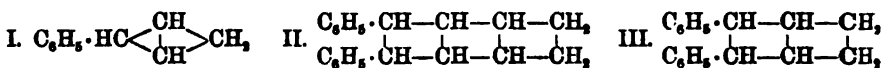
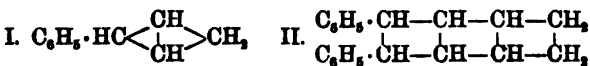
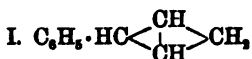
O. Döbner, *Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Um-*

Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe. (Dritte Mitteilung.) In seiner ersten Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2129; C. 1902. II. 186) einen KW-stoff C_8H_{12} beschrieben, den er durch Erhitzen von β -Vinylacrylsäure mit entwässertem Barythydrat erhielt, u. für welchen er die Formeln I. und II. zur Wahl stellte. — Inzwischen haben nun WILLSTÄTTER und VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1975; C. 1903. II. 113) beim Abbau des *Pseudopelletierins* eine Verb. der gleichen Zus. gewonnen, die leicht Brom addiert u. von $KMnO_4$ rasch oxydiert wird; da in diesem KW-stoff zweifellos das ungesätt-



tigte *Cyclooctadien* der Formel II. vorliegen muß, so dürfte der isomere Körper aus der β -Vinylacrylsäure, der weder Brom aufnimmt, noch durch Oxydationsmittel angegriffen wird, das *Tricyclooctan* der Formel I. sein. — In welcher Beziehung das von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3986; C. 1906. I. 238) aus dem Kautschuk isolierte Dimethylcyclooctadien zu diesen KW-stoffen steht, bleibt noch aufzuklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 146–47. 26/1. 1907. [28/11. 1906]. Halle. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

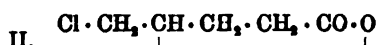
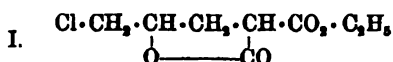
O. Döbner und G. Schmidt, *Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäure-reihe und ihre Umwandlung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe. (Vierte Mitteilung.)* Im Anschluß an die früheren Vers. von DÖBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2129; C. 1902. II. 186; vgl. auch das voranstehende Ref.), sowie von DÖBNER u. STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4318; C. 1904. I. 452) über das Verhalten von Gliedern der Sorbinsäurereihe beim Erhitzen mit Baryt und Chinolin, haben Vf. nunmehr die beiden *stereoisomeren Cinnamethylmalonsäuren* dem Erhitzen mit entwässertem Barythydrat unterworfen. — Die gelbe, bei 208° schm. STUARTsche Säure wurde durch 9-stdg. Erwärmen molekularer Mengen Zimtaldehyd, Malonsäure u. Pyridin bei Lichtabschluß in guter Ausbeute erhalten; als sie in dünner Schicht u. unter häufigem Umschäufeln mehrere Wochen dem Licht ausgesetzt blieb, ging sie vollständig in die weiße, bei 178° schm. LIEBERMANNsche Allosäure über. — Je 45 g der beiden Stereoisomeren wurden, mit 80 g Baryt innig gemischt, aus schwer schmelzbaren Glaaretorten destilliert und die Prodd. fraktioniert. — Die gelbe S. lieferte hierbei 2 g eines aus Ä. in bei 25° schm. Blättchen krystallisierenden KW-stoffes vom Kp_{12} . 118–122°, der kein Brom addierte und sich als *Phenylcyclobuten* (I.) erwies. Als Hauptprod. folgten dann 35 g *Diphenyltricyclooctan* (II.) vom Kp_{12} . 204–206°, das von Brom und $KMnO_4$ nicht verändert wurde;



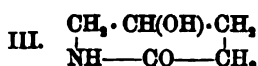
den Beschluß bildeten etwa 3 g eines braungelben, zähfl. KW-stoffes, der sich ebenfalls gegen Brom und Permanganat indifferent verhielt und die Formel $C_{20}H_{22}$ besaß. — Aus der weißen *Allocinnamylidenmalonsäure* wurden zunächst 2 g *Phenylbutadien-1,4*, $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH_2$, als aromatisch riechende, stark lichtbrechende Fl. vom Kp_{12} . 93–95° gewonnen, die mit Brom das aus verd. A. in Blättchen vom F. 150° krystallisierende *1-Phenyl-1,2,3,4-tetrabrombutan*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, ergab. Dann folgten 35 g eines gelben, schön blau fluoreszierenden Öles, das sich als identisch erwies mit dem aus der gelben S. gewonnenen Diphenyltricyclooctan. Die dritte Fraktion bildeten 30 g eines aus verd. A. in Blättchen vom

F. 56° krystallisierenden, bei 12 mm Druck von 212—215° übergehenden KW-stoffs, der gegen Brom indifferent war u. ein *Diphenyldicyclohexan* der Formel III. sein dürfte. — Als letzte Fraktion wurden 3—4 g eines sähfl., braungelben KW-stoffs $C_{10}H_{16}$ aufgefangen, der vermutlich identisch oder aber isomer mit dem oben erwähnten gleich zusammengesetzten Prod. aus der Cinnamylidenmalonsäure ist und wohl die Formel IV. hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 148—52. 28/1. 1907. [28/11. 1906.] Halle. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Hermann Leuchs und Oskar Splettdörfer, *Über das δ -Chlor- γ -valerolacton und einige verwandte Körper*. Während beim Erwärmen des δ -Chlor- γ -valerolacton- α -carbonsäureesters (I.) mit Alkalien Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, tritt bei 0° im wesentlichen die Verseifung der Carboxäthylgruppe ein. Diese wird zweckmäßig durch 1-stdg. Kochen des Esters mit HCl (D. 1,19) bewirkt. Die in den meisten Lösungsmitteln ll., sirupöse S. wurde nach Abtrennung eines in Ä. wl., festen Nebenprod. (s. u) unter stark vermindertem Druck auf ca. 140° erhitzt und nach Beendigung der CO_2 -Abspaltung das δ -Chlor- γ -valerolacton (II.) unter 12 mm



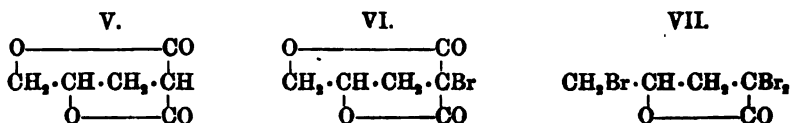
Druck bei 132—135° abdestilliert; fast geruchloses Öl; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe., swl. in W., wl. in w. Sodalg.; D_{20}^{25} 1,625; bildet mit Alkalien und NH_3 Salze. — Beim Erhitzen mit 25%ig. Ammoniak im Rohr auf 100° geht das Lacton in das von EMMERLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2682; C. 99. II 902) erhaltene δ -Oxy- α -piperidon (III.) über; Krystalle aus A. + Essigester, F. 145—146° (korr.); gibt beim Kochen mit CuO oder mit HCl hygroskopische Salze. — Kocht man das Piperidon 3 Stdn. mit n. NaOH und schüttelt die Lsg. der hierbei erhaltenen Oxyaminosäure mit einer äth. Lsg. von β -Naphthalinsulfocchlorid, so erhält man das δ -(β -Naphthalinsulfamino- γ -valerolacton (IV.); vierseitige Tafeln, F. 143—144° (korr.),



all. in Chlf., Essigester, Aceton, wl. in A., Bzl., fast unl. in Ä. und PAe.; unl. in Na_2CO_3 , ll. in Alkalien. — Beim Erhitzen des Chlorvalerolactons mit einer wss. 33%ig. Lsg. von Methylamin im Rohr auf 100° entsteht das *N*-Methyl- δ -oxy- α -piperidon, $C_8H_{13}O_2N \cdot CH_3$; dickes Öl, $K_{p_{15}}$ 193—195°, besitzt den Geruch eines Aminocsters oder Aminolactons, reagiert alkal. — Die Methylverb. gibt nach dem Kochen mit NaOH mit β -Naphthalinsulfocchlorid die dem oben beschriebenen Naphthalinsulfoderivat entsprechende *N*-Methylverb., $C_{10}H_{11}O_4NS$; sechsseitige Tafeln; F. 82 bis 83°.

Das bei der Verseifung des Chlorvalerolactoncarbonsäureesters erhaltene Nebenprod. hat sich als das β,γ -Dioxypropylmalonsäuredilacton (V.) erwiesen. Es wird in etwas besserer Ausbeute erhalten, wenn man das Na-Salz des Esters mit A. im Rohr auf 100° u. dann das Reaktionsprod. mit konz. HCl kocht. Es bildet prismatische Säulen vom F. 179—180° (korr.), ist wl. in k. W., leichter beim Erwärmen, wl. in A., Ä. u. Essigester, kaum l. in PAe., Bzl., Chlf., ll. in Aceton, l. in Alkalien und unl. in Na_2CO_3 . — Beim Erhitzen mit methylalkoh. NH_3 geht das Dilacton in das von W. TRAUBE u. E. LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1979; C. 1901. II. 399) beschriebene β,γ -Dioxypropylmalonsäurediamid, $C_8H_{13}O_4N_2$, über; Prismen aus Methylalkohol, F. 168—169°; all. in W., wl. in A., sonst unl. — Das aus dem Di-

lacton und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhaltene *bis-Phenylhydrazid der β,γ -Dioxypropylmalonsäure*, $C_{15}H_{22}O_4N_2$, krystallisiert aus gleichen Tln. A. und W. in Nadeln, schm. bei 214° (korr.) unter Zers. und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wl. oder unl. — Beim Erhitzen einer Lsg. von 0,5 g Dilacton in 2 ccm HBr (D. 1,49) mit 0,68 g Brom im Rohr auf 70° entsteht das α -Brom- γ,δ -dilacton (VI); Blättchen aus h. absol. A., F. $186-187^\circ$ (korr.), ll. in Aceton und Essigester, wl. in Chlf. und W., unl. in Ä., Bzl., PAe. — Erhitzt man eine Lsg. von 0,5 g Dilacton in 3 ccm HBr (D. 1,49) mit 1,4 g Br im Rohr auf $80-85^\circ$, so erhält man das α,α,δ -Tribrom- γ -valerolacton (VII); Nadeln aus A. durch W. gefällt; F. $84-85^\circ$;



fast unl. in W.; ll. in organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 301—10. 26/1. [14/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Ad. Grün, *Zur Kenntnis der Ricinolsäure*. Die Verss. des Vf. bezweckten, Ricinolsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, in die entsprechende *Dioxystearinsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2\text{COOH}$, übersühren u. die Konstitution der letzteren festzustellen. — Bei der Rk. mit H_2SO_4 in einfachem molekularen Verhältnis 1:1 geht reine rechtsdrehende Ricinolsäure in den Ester $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{HC} \cdot \text{COOH})$ über, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird (BENEDIKT u. ULZER, Monatshefte f. Chemie 8. 208; C. 87. 882). Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man statt Ricinolsäure ihr Acetylderivat anwendet, wobei nur der Essigsäurerest durch den Schwefelsäurerest verdrängt wird. Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Chlorldäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, fand jedoch schon unterhalb 0° zum größten Teil Abspaltung von HCl statt, während sich die Bindung des Cl Reduktionsmitteln gegenüber als sehr fest erwies und vielleicht als eine salzartige aufzufassen ist. Mit überschüssiger H_2SO_4 entstanden (in Form ihrer Schwefelsäureester) aus der Ricinolsäure nur wenig Dioxystearinsäure, aber reichliche Mengen ihres *Anhydrierungsprod.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COOH}$, das sich leicht in die freie S. überführen ließ. Die Dioxystearinsäure stellte ein Gemenge dar, welches sich durch fraktionierte Krystallisation zerlegen ließ in zwei optisch inaktive Verb. (F. $69,5$, bzw. 108°), in eine rechtsdrehende S. (F. 90°) und in kleine Menge einer noch nicht näher untersuchten Verb. (F. 120°). Nach der Theorie sind verschiedene Struktur- und Stereoisomere möglich. Da die aktive S. vom F. 90° bei der Racemisierung das Racemat vom F. $69,5^\circ$ gibt, und da letzteres, bzw. sein Oxydationsprod. die Rk. einer 1,4-Dioxyverb. gibt, so kommt den SS. vom F. $69,5$ u. 90° die Formel einer 9,12-Dioxystearinsäure (Octodecandiol-9,12-säure-1), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{C}^*\text{H} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}^*\text{H}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, zu.

Daraus, daß bei der Rk. mit konz. H_2SO_4 die Ricinolsäure 12-Oxy-9-ketostearinsäure, bzw. ihren Schwefelsäureester liefert, Ölsäure u. Stearolsäure jedoch 10-Oxy-, bzw. 10-Ketostearinsäure liefern, folgt, daß der Ort der Doppelbindung, der in allen 4 Verb. der gleiche ist, auf den Verlauf der Rk. weniger von Einfluß zu sein scheint, als das Vorhandensein u. die Stellung der OH-Gruppe in den beiden letztgenannten Verb. Da jedoch bei der Einw. der H_2SO_4 auf Olefinsäuren Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind, und der Beweis der Konstitution der Ricinolsäure auf der Konstitution der 12-Oxy-9-ketostearinsäure beruht, so substituierte Vf. das OH der Ricinolsäure durch Br, konnte aber die erhaltene (12)-Bromölsäure nicht zu Ölsäure reduzieren, da das Br zu fest haftet. Er führte sie deshalb in

Bromdioxystearinsäure über, um diese zu Dioxystearinsäure zu reduzieren. Doch auch hier war das Br so fest gebunden, daß sie unter den Versuchsbedingungen vollkommen zu Stearinsäure reduziert wurde.

Experimenteller Teil: Zur Darst. der Dioxystearinsäuren werden je 20 g Ricinolsäure unter Kühlung mit CaCl_2 -Eis-Mischung auf mindestens -5 bis -10° nach u. nach mit 20 g (3 Mol.) höchst konz. H_2SO_4 verrührt, die klare, sähflüssige M. 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen u. dann in Eiswasser eingetragen. Die entstehende Emulsion wird mittels Na_2SO_4 -Lsg. u. Erwärmen auf 70° zerlegt. Das abgetrennte Reaktionsprod. ist in W. klar l. u. besteht aus den Dioxystearinsäuren, ihren „Anhydriden“ u. unveränderter Ricinolsäure, sämtlich in Form ihrer Schwefelsäureester. Nach deren Zerlegung (durch Erhitzen der wss. Lsgg. mit NaCl oder verd. HCl bis zur völligen Abscheidung des verseiften Prod.) u. nach dem Trocknen im Vakuum hinterbleibt ein gelbes, schwerflüssiges Öl. Durch Best. des Jodadditionsvermögens dieses Rohprod. u. des Ausgangsprod. wurde in ersterem ein Gehalt an unveränderter Ricinolsäure zu 12,6%, durch Best. der VZ. u. SZ. ein Gehalt an dem Ester $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ zu 81,0% u. ein Gehalt freier Dioxystearinsäure zu 6,4% gefunden. Da sich neutrale Kondensationsprodd. der Oxy-säuren (Lactone u. Lactide) auch nur in Spuren nicht isolieren ließen, so wurde das Rohprod. direkt auf die Dioxystearinsäuren verarbeitet, u. zwar durch Aufspaltung des Esters mit alkoh. KOH unter Rückflußkühlung durch mehrstündiges Erhitzen, Abdestillieren des A. u. Abscheidung der Säuren aus den K-Salzen. Durch wiederholtes Schlämmen der erhaltenen, halbfesten M. mit Lg. (Kp. $30-50^\circ$) wurde die Dioxystearinsäuremischung als weißgelbstliches Krystallpulver, F. $67-69^\circ$, in guter Ausbeute erhalten. (JUILLARD, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 280; C. 94. I. 821, gibt F. $66-68^\circ$ für seine Dioxystearinsäure an und hat wahrscheinlich dieses Gemisch analysiert.)

Zur Trennung der Isomeren krystallisiert man aus Ä. um, wobei zuerst die hochschmelzende S. (F. 108°) ausfällt, die sich bei Abwesenheit der übrigen Säuren in Ä. nicht mehr löst. Der in Ä. l. Teil wird durch ca. 12 malige fraktionierte Krystallisation in einen leichter l. (F. $69,5^\circ$) u. einen schwerer l. Teil (F. 90°) zerlegt. Aus dem in Ä. unl. Teil wird durch 6–8 maliges Umkrystallisieren aus A. die konstant bei 108° schm. Verb. und daneben in geringer Menge die bei 120° schm. S. erhalten.

d,l-9,12-Dioxystearinsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, F. $69,5^\circ$ (unkorr.), weiße, sphärische Kryställchen, ll. in A., Ä., Eg., unl. in Lg., reduziert in Eg.-Lsg. Chromsäure schon in der Kälte zu einer Ketosäure, die mit alkoh. NH_3 beim Erhitzen unter B. eines Pyrrolderivats reagiert. — K-Salz, kleine Nadeln, äußerst ll. in A. u. Ä. — $\text{Ba}(\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_4)_2$, undeutlich, mattweiße Kryställchen, unl. in W. u. Ä., bei Ggw. freier S. ll. in A. — *d,l-9,12-Diacetyldioxystearinsäure*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, entsteht beim Acetylieren der S. vom F. $69,5^\circ$ in quantitativer Ausbeute als hellgelbes, leichtflüssiges Öl; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; spaltet beim Erhitzen leicht Essigsäure ab.

d-9,12-Dioxystearinsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, F. 90° (unkorr.), mattweißes Krystallpulver, wl. in Ä., leichter in A. (gesättigte Lsg. bei 25° ca. 4,5% ig.), unl. in Lg., $[\alpha]_D = +6,45^\circ$. Die S. verliert ihre Aktivität beim längeren Verbleiben in alkoh. Lsg., rasch beim Erhitzen der Lsg. auf 130 bis 140° (F. der S. nach dem Zerlegen des entstandenen Esters mit KOH alsdann 69°). — *d-9,12-Diacetyldioxystearinsäure*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, entsteht beim Acetylieren der S. vom F. 90° in quantitativer Ausbeute als hellgelbe Fl., die in Bezug auf Löslichkeit etc. mit obigem Acetylderivat übereinstimmt. Optische Drehung einer fast 25% ig. alkoh. Lsg. $= +10'$.

Diozystearinsäure, $C_{11}H_{21}(OH)_2COOH$, F. 108°, schneekrystallähnliche Aggregate (aus gesättigter alkoh. Lsg.), unl. in Äther (im Gegensatz zu den Säuren vom F. 69,5 und 90°) und in A., schwerer l. als diese; optisch inaktiv. — *12-Brom-9,10-diozystearinsäure*, $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Statt die als Ausgangsprod. dienende Bromölsäure aus Ricinolsäure und HBr darzustellen (vgl. KASANSKI, J. f. pr. Chem. [2] 62. 363; C. 1901. I. 18), wurde das OH durch Br mittels P_2O_5 substituiert, die auf diese Weise frei von Dibromstearinsäuren erhaltene S. in das K-Salz übergeführt, letzteres in neutraler Lsg. mit $1\frac{1}{2}\%$ ig. $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert und die *Bromdiozystearinsäure* isoliert. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, ll. in Alkali, A., Ä. und Eg., unl. in W. und Lg. Beim Schütteln der Pyridinlsg. mit *Benzoylchlorid* entsteht ein krystallinisches *Derivat*. — Reduktion der Bromdiozystearinsäure: Vers. mit Zn oder Sn und HCl oder mit $SnCl_2$ lieferten immer bromhaltige Prodd. Daher wurden 5 g Substanz mit einem doppelten Überschuß von wasserfreiem CaJ , verrührt, 16 Stdn. auf 100° erwärmt, darauf das mit Äther extrahierte Jodderivat in alkoh. Lsg. mehrere Stdn. mit Zn u. HCl erhitzt und die S. isoliert, die sich als *Stearinsäure*, F. 70–71° (aus A.) erwies. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4400–8. 29/12. [5/12.] 1906. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) HAHN.

Arthur Harden u. William John Young, *Einfluß von Natriumarsenat auf die Gärung der Glucose mit Hefesaft*. Es ist früher gezeigt worden, daß, wenn ein l. Phosphat zu einem glucosehaltigen Hefesaft zugesetzt wird, der Betrag der Vergärung stark steigt (5–10-fach) und in einem sich allmählich vermindernenden Betrage fortschreitet, bis eine Extramenge CO_2 entwickelt ist, die dem zugesetzten Phosphat, Molekül für Molekül, äquivalent ist. Dann wird der Betrag ebenso groß oder etwas größer, als bei ursprünglichem Hefesaft ohne Zusatz. Gleichzeitig unterliegt das Phosphat einer Veränderung, durch die es unfällbar durch Magnesiamixtur wird (vgl. Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 405; C. 1906. I. 1625). Wird an Stelle des Phosphats eine äquivalente Menge Arsenat genommen, so wird eine ähnliche Beschleunigung erzielt, doch sind die Erscheinungen etwas andere. Der Vergärungsbetrag nimmt stark zu (8–12-fach), aber dieser hohe Betrag bleibt längere Zeit unverändert, bis die äquivalente Menge CO_2 mehrfach entwickelt ist, u. nimmt dann allmählich ab, indem die Vergärung beträchtlich früher aufhört, als bei demselben Hefesaft ohne Arsenatzusatz. Der Betrag und die Dauer der Vergärung wechseln, je nach dem Hefesaft u. der Menge des Arsenats, indem für jede Hefesaftprobe bei einem bestimmten Betrag an Arsenat ein Optimum eintritt. Das zugesetzte Arsenat bleibt fällbar durch Magnesiamixtur. (Proceedings Chem. Soc. 22. 283–84. 23/11. 1906.) POSNER.

Oswald Silberrad und Robert Crosbie Farmer, *Die Hydrolyse der „Nitrocellulose“ und des „Nitroglycerins“*. (Vgl. C. 1906. II. 1046 und 1723.) Die Vff. untersuchen die Hydrolyse der *Nitrocellulose* und des *Nitroglycerins*, sowie von Gemischen der beiden in Form von *Cordit* und *Ballistit*. Die Hydrolyse wird durch die gleichzeitige Reduktion der Salpetersäure kompliziert, wie folgende Beobachtungen zeigen: 1. B. großer Mengen von Nitriten. — 2. Abbau der Cellulose und des Glycerins zu Oxyssäuren etc. — 3. Abnorm hohe Verseifungsäquivalente. — 4. Abnormität der Geschwindigkeitskurven. Es entstehen Zwischenprodd., welche von Alkali allmählich verändert werden. Dieselben sind praktisch unl. in W. und liefern bei mehrtägigem Stehen mit W. keine freien SS. Mit Hilfe der Best. der Verseifungsgeschwindigkeit mit wechselnden Mengen Schießbaumwolle wurde eine Formel der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet. Es ergab sich, daß die Hydrolyse der Nitrocellulose mit der geringsten Geschwindigkeit vor sich geht, wenn die

Konzentration der Wasserstoffionen $3,7 \times 10^{-8}$ u. die der Hydroxylionen $7,8 \times 10^{-8}$ Grammäquivalente im Liter beträgt. Unter diesen Bedingungen werden $5,6 \times 10^{-8}$ Grammäquivalente S. pro Liter W. u. Jahr freigemacht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 270—71. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1759—73. Nov. 1906. Woolwich. Royal Arsenal. Chem. Research Lab.)

POSNER.

Ida Guinevere O'Donoghue und Zelda Kahan, *Thiokohlensäure und einige ihrer Salze*. Thiokohlensäure entsteht aus Calciumthiocarbonat mit k. konz. HCl. Sie vertreibt CO_2 aus Carbonaten u. liefert mit metallischem Natrium oder Kalium die entsprechenden Salze. Die Metallthiocarbonate entstehen aus den Salzen schwacher SS. mit Thiokohlensäure und sind ähnlich konstituiert wie die entsprechenden Carbonate. Die S. hat daher die Formel H_2CS_2 .

Die Salze sind sowohl an der Luft als auch im Vakuum sehr unbeständig. Einige zers. sich in CS_2 u. Metallsulfid, andere geben unter ähnlichen Bedingungen basische Verbb. Calciumthiocarbonat wurde durch Schütteln von Calciumhydro-sulfid mit CS_2 und luftfreiem W. als rote Lsg. erhalten und durch Schütteln mit CS_2 und kleinen Mengen Calciumhydroxyd von Polysulfiden befreit. Durch Verdunsten im Vakuum wurde eine nur teilweise in W. l. krystallinische M. erhalten. Daneben entstanden rote bis orangefarbige Nadeln, die in W. unl. waren u. beim Erhitzen farblos wurden. Dieselben hatten die Zus. $2\text{CaCS}_2, 5\text{Ca(OH)}_2, 10\text{H}_2\text{O}$. Bei Zusatz von A. zu der roten Lsg. fällt ein Nd. von kleinen, gelben Platten von der Zus. $\text{CaCS}_2, 3\text{Ca(OH)}_2, 9\text{H}_2\text{O}$. Zuweilen wurde auch ein grünes Salz erhalten. Tropft man die Lsg. des Ca-Salzes in konz. HCl unter starker Kühlung, so erhält man die freie S. als schweres, rotes Öl von stechendem Geruch, l. in A., Ä., Ohlf., Toluol und NH_3 . In fl. Luft erstarrt es. Wird von W. in H_2S , CS_2 und S. zers. Das Öl enthält wahrscheinlich noch Schwefel gelöst. Die S. siedet bei ca. 50° unter Zers. in H_2S , CS_2 und S. — PbCS_2 . Hellroter, amorpher Nd. Zers. sich an der Luft unter Schwarzfärbung in PbS u. CS_2 . — CdCS_2 . Tiefgelber Nd. Zers. sich unter B. von CdS . — ZnCS_2 . Hellgelbes, unl., krystallinisches Pulver. Zers. sich schnell unter B. von ZnS . — Na_2CS_2 . Aus der S. mit Natriumäthylatlg. Gelber, krystallinischer Nd., all. in W. — K_2CS_2 . Aus der S. mit alkoh. KOH. Gelb, krystallinisch. — $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_2$. Aus der S. mit fl. NH_3 . Gelber Nd. Beim Schütteln von CS_2 mit konz. alkoh. NH_3 entsteht ein hellgelber, krystallinischer Nd., der aber nicht Ammoniumthiocarbonat ist. (Proceedings Chem. Soc. 22. 273—74. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1812—18. Dez. 1906. London. Univ.-College.)

POSNER.

John Kerfoot Wood, *Die Aciditätskonstanten einiger Ureide und Harnsäure-derivate*. Die vorliegende Unters. wurde unternommen, um den Einfluß anderer Gruppen auf die Iminogruppe zu bestimmen. Es wurden folgende Dissoziationskonstanten beobachtet:

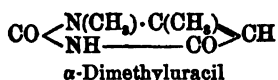
	Dissoziations- konstante $\times 10^7$		Dissoziations- konstante $\times 10^7$
Barbitursäure	1051,0	Oxyuracil	0,025
5-Äthylbarbitursäure	383,0	Allantoin	0,0117
Parabansäure	7,5	Hydantoin	0,00759
Allozan	2,32	Methyluracil	0,00314
Phthalimid	1,09	α -Dimethyluracil	0,00088
5,5-Dimethylbarbitursäure	0,73	β -Dimethyluracil	0,00074
5,5-Diäthylbarbitursäure	0,37	Succinimid	0,000302

Nach den Resultaten kann man die untersuchten Verbb. in 4 Gruppen einreihen: 1. Barbitursäure und 5-Äthylbarbitursäure mit sehr hohen Dissoziations-

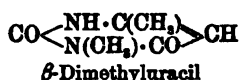
konstanten. 2. Parabansäure, Allozan, 5,5-Dimethylbarbitursäure und 5,5-Diäthylbarbitursäure. 3. Oxyuracil, Allantoin, Hydantoin, Methyluracil, α -Dimethyluracil u. β -Dimethyluracil mit auffallend niedrigen Konstanten. 4. Die einfachen Imide, Phthalimid u. Succinimid. Alle Körper der Abteilung 2 enthalten die Gruppierung:

$\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} >$, während diese Gruppierung in keiner Verb. der Abteilung 3 vorkommt. Hieraus erklärt sich die höhere Acidität der Abteilung 2. Jede Imino-Gruppe in der genannten Gruppierung ist mit zwei Carbonylgruppen verbunden und hat daher saure Eigenschaften, während bei den Substanzen der 3. Abteilung nur eine solche Iminogruppe existiert, die andere aber nicht mit zwei Carbonylgruppen verbunden und daher viel schwächer sauer ist. Ebenso wie sich in gewissen zweibasischen Carbonsäure die beiden Carboxylgruppen sich gegenseitig verstärken, scheint dies auch bei zwei sauren Iminogruppen der Fall zu sein.

Die bei den drei Methyluracilen beobachteten Resultate entsprechen konstitutionellen Gründen. Die Einführung einer Methylgruppe für ein Wasserstoff erniedrigt gewöhnlich die Aciditätskonstante, und es zeigt sich, daß die Dimethyluracile kleinere Dissoziationskonstanten haben, als Monomethyluracil. Ein Vergleich der beiden Isomeren:

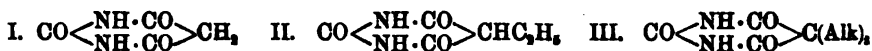


und:



zeigt, daß in der α -Verb. die Iminogruppe mit zwei Carbonylgruppen, in der β -Verb. nur mit einer Carbonylgruppe verbunden ist. Die stärkere Acidität der α -Verb. war daher zu erwarten. Das Verhältnis der beiden einfachen Imide entspricht der stärkeren Acidität der Phthalsäure gegenüber der Bernsteinsäure.

Barbitursäure (I.) u. 5-Äthylbarbitursäure (II.) sind stärkere Säuren als Essigsäure. Vorausgesetzt, daß in Lsg. keine andere Umlagerung als eine solche tautomerer Natur stattfindet, muß das positive Wasserstoffion der Barbitursäure entweder aus der Iminogruppe oder aus der Methylengruppe herrühren. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das letztere der Fall, denn einerseits ist die Dissoziationskonstante viel größer als sonst bei Iminoverbb., und andererseits müßten sonst die 5,5-Dialkylbarbitursäuren (III.), die die beiden Iminogruppen der Barbitursäure enthalten,



annähernd ebenso stark sein wie die Barbitursäure, die in Wirklichkeit über 1000-mal so stark ist. Die 5-Äthylbarbitursäure dagegen, die noch ein Wasserstoff der Methylengruppe unbesetzt hat, ist annähernd ebenso stark wie die Barbitursäure. Eine Erklärung für die starke Acidität dieser Methylengruppe läßt sich vorläufig nicht geben. (Proceedings Chem. Soc. 22. 271. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1831—39. Dez. 1906. Dundee. Univ.-College.)

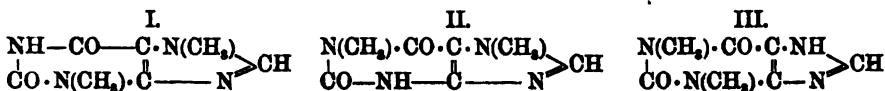
POSNER.

John Kerfoot Wood, *Die Affinitätskonstanten des Xanthins und seiner Methyl-derivate*. Vf. bestimmt die basischen und sauren Konstanten der in der Tabelle angegebenen Verbb.

Zwischen den Werten der Basizitätskonstanten ist kein auffallender Unterschied, wohl aber zwischen den Aciditätskonstanten. Die Dimethylxanthine, besonders Paraxanthin und Theophyllin, sind stärkere Säuren als irgend ein anderes Glied der Reihe. Die Resultate der drei Dimethylxanthine untereinander verglichen, stehen nicht im Einklang mit den Konstitutionen. Das Theobromin (I.), dessen Iminogruppe an zwei Carbonylgruppen gebunden ist, müßte einen höheren Wert

	Basische Dissoziationskonstante $\times 10^{14}$	t	Saure Dissoziationskonstante $\times 10^{11}$	t
Xanthin	4,6	40,1°	11,86	40,1°
Heteroxanthin	11,82	"	4,019	"
Theobromin	4,63	"	11,1	25,0°
Theophyllin	5,46	"	162,0	"
Paraxanthin	3,29	"	222,0	"
Kaffein	4,0	"	<0,001	"

zeigen, als Paraxanthin (II.) u. Theophyllin (III.) deren Iminogruppe nur an eine Carbonylgruppe gebunden ist (vgl. vorstehendes Referat). Der Vf. schließt, daß die

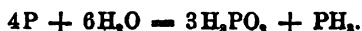


in Wirklichkeit erhaltenen umgekehrten Resultate sich aus einem stereochemischen Einfluß erklären, den die beiden Methylgruppen ausüben, und daß dieser Einfluß wechselt je nach den Stellungen, die die Methylgruppen im Xanthinkern einnehmen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 271—72. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1839 bis 1847. Dez. 1906. Dundee. Univ.-College.) POSNER.

Th. Weyl, *Eine neue Reduktionsmethode. I. Roter Phosphor* bildet mit W., Alkalien oder Säuren z. B. H_2SO_4 u. HCl erhitzt PH_3 . Diesen „nascierenden“ PH_3 benutzt Vf. als Reduktionsmittel. Er führt die Rkk. in mit Patentverschluß versehenen Sodawasserflaschen bei der Temperatur des kochenden Wasserbades aus. In einem Vers., bei dem 25 g Nitrobenzol mit 25 g P und 100 g W. 35 Stunden auf 100° erhitzt wurden, entstanden 86,2% der Theorie Anilin. Der P findet sich zum Teil als solcher wieder, zum Teil ist er in phosphorige und Phosphorsäure übergegangen. Den Reaktionsverlauf denkt sich Vf. nach folgender Gleichung:



Der ausgeschiedene P bildet dann mit W. von neuem PH_3 :



Erhitzt man das Gemisch Nitrobenzol, P und W. im PRUNGSchen Rohr mehrere Stunden lang auf 110—115°, so führt die Reduktion zu Ammoniak. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4340—43. 29/12. [13/12.] 1906. Charlottenburg. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) LEIMBACH.

G. Körner und A. Contardi, *Über das sechste Nitrodijodbenzol*. Analog dem Nitrodibrombenzol (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 526; C. 1906. II. 323) haben Vff. das entsprechende *Dijodnitrobenzol* dargestellt. 10 g Nitroaminobariumsulfonat in 300 g W. (1 Mol.) wurden mit 1 Mol. K_2SO_4 behandelt, das Filtrat von BaSO_4 mit 20 ccm konz. HCl und 1,4 g KJ auf etwa 80° erhitzt, allmählich mit einer Lsg. von 4 g J in 3 ccm 25%ig. KOH versetzt, mit BaCl_2 behandelt und mehrere Stunden mit etwas überschüssiger 60%ig. H_2SO_4 im Ölbade auf 120—130° erhitzt. Dünne, gelbe Nadeln (aus A.), F. 152°, die der Zus. eines *Dijodnitranilins*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{J})^{14}(\text{NO}_2)^2(\text{NH}_2)^1$, entsprechen, liefern durch Ersatz der Amidgruppe das bereits bekannte *Dijodnitrobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{J})^{14}(\text{NO}_2)^2$, F. 104°. In den Mutterlaugen des Dijodnitranilins fand sich *Jodnitranilin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{J})^2(\text{NH}_2)^1(\text{NO}_2)^1$, F. 122°, das durch entsprechende Substitution das *m-Nitrojodbenzol*, F. 35—36°, liefert. — *Nitrodijodbenzol-1,2,3*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{J})^2(\text{NO}_2)$. B. aus dem oben beschriebenen

Jodnitranilin, F. 122°, durch Einführung von Jod statt der Amidgruppe über die Diazoverb. Lange Nadeln (aus A.), F. 110,2°, etwas l. in A. und Essigester, mit Wasserdampf nur wenig flüchtig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 577 bis 579. 18/11. 1906.)

ROTH-Cöthen.

G. Körner und A. Contardi, *Das sechste Nitrotribrombenzol und einige seiner Derivate*. (Vergl. vorst. Ref.) Tribromacetanilid, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NHCOCH_3)^4$. B. aus einer Lsg. von 50 g s. Dibromacetanilid, F. 230°, in 170 g konz. Essigsäure bei 60° durch 9 ccm Br in 50 ccm Essigsäure. Lange, weiße Nadeln (aus Ä.), F. 255 bis 256°; liefert mit sd. alkoh. KOH bei Ggw. von Äthylnitrit Tribrombenzol-1,2,3 und gibt (50 g) in 200 ccm H_2SO_4 , D. 1,8, mit 8 g HNO_3 , D. 1,54, in 50 ccm konz. H_2SO_4 das entsprechende Nitrotribromacetanilid, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NHCOCH_3)(NO_2)^4$, fast weiße Nadeln (aus A. oder Bzl.), bzw. kleine Prismen (aus Essigester), F. 229 bis 230°. Dieses Nitroprod. liefert in konzentrierter H_2SO_4 bei 100° Tribromnitranilin, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NO_2)(NH_2)^4$, gelbe Nadeln (aus A. oder Essigester), F. 134°, welches in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Äthylnitrit unter einem Druck von 60 cm Hg erhitzt, das bisher unbekannte Nitrotribrombenzol, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,3}(NO_2)^4$, weiße Krystalle (aus A.), F. 85,4°, ergibt. Dieses Nitrotribrombenzol entsteht auch aus 1,2,3-Tribrombenzol (20 g) in 40 g konz. HNO_3 , D. 1,54, bei einer Temperatur nicht über 110° neben geringen Mengen des Isomeren $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NO_2)^4$, F. 111,9°. Wird die Nitrierung in der Wärme oder mit mehr als 20 g des Tribrombenzols vorgenommen, so daß die Temperatur über 100° steigt, so entsteht noch das Dinitrotribrombenzol, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,3}(NO_2)_2^{4,6}$, F. 150°. Beim Erhitzen von Nitrotribrombenzol-1,2,3,4 (5 g) im Einschmelzrohr mit 45 ccm alkoh. NH_3 bei 145° entsteht das Nitrodibromanilin, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NH_2)(NO_2)^4$, dicke, gelbe Nadeln (aus A.), F. 149°, die sich in das bekannte Nitrodibrombenzol, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,3}(NO_2)^4$, F. 57,8°, überführen lassen. Dieses Nitrodibromanilin wird auch durch Nitrierung des Dibromacetanilids, $C_6H_3(Br)_2^{1,2}(NHCOCH_3)^3$, sowie auch aus Dinitrodibrombenzol, F. 109—110°, durch Erhitzen mit alkoh. NH_3 erhalten. — Tribromanilin, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NH_2)^4$. B. aus Tribromnitrobenzol, F. 85,4°, in salzsaurer Lsg. durch Zinnchlorür. Weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 100,6°, wl. in W., sl. in A., Bzl., weniger l. in Lg. und PAe.; wird durch sd. Acetanhydrid in das entsprechende Acetylderivat, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NHCOCH_3)^4$, lange, weiße Nadeln (aus A.), F. 160°, übergeführt. — Aus 50 g Tribrombenzol, F. 85,4°, in 150 g konz. HNO_3 , D. 1,54, und 200 g konz. H_2SO_4 wurde bei etwa 7-stünd. Stehen der Mischung bei 130° im Ölbad neben dem von JACKSON und JIKE bereits beschriebenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1133) Dinitrotribrombenzol, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NO_2)_2^{4,6}$, F. 162,4°, das Isomere, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,3}(NO_2)_2^{4,6}$, kurze, glänzende Nadeln (aus A.), F. 150°, ll. in Bzl., Essigsäure, Aceton, Chlf., weniger l. in Lg. u. A., gewonnen. Die Konstitution des letzteren ergibt sich daraus, daß es bei Behandlung mit alkoh. NH_3 bei 100° in Dinitrodibromanilin, $C_6H_3(Br)_3^{1,2,3}(NO_2)_2(NH_2)^4$, dünne, schwefelgelbe Nadeln, F. 219°, swl. in A., Ä., Essigäther, l. in Bzl., übergeht. Dieses Dinitrodibromanilin ist identisch mit dem beim Bromieren von Dinitrobromanilin, F. 178,4°, erhaltenen Prod. Da das Dinitrobromanilin aus dem Dinitrodibrombenzol, F. 117°, erhalten wird, für das nach KÖRNER (Gas. chim. ital. 4. 309) nur die Formel $C_6H_3(Br)_3^{1,2,4}(NO_2)_2^{4,6}$ oder $C_6H_3(Br)_3^{1,2,3}(NO_2)_2^{4,6}$ möglich ist, so müssen auch in dem Dinitrobromanilin, F. 219°, die beiden Nitrogruppen sich in m-Stellung befinden. Hieraus werden auch die obigen Formeln für das Dinitrodibromanilin, Dinitrotribrombenzol, F. 150°, Bromdinitranilin, F. 178°, bestätigt, und für das Dinitrodibrombenzol von den zwei möglichen Formeln (s. o.) die erstere erwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 580—88. 18/11. 1906.)

ROTH-Cöthen.

P. Pierron, *Über die Darstellung der einfachen aromatischen Cyanamine*. Die

Darst. der Cyanamine erfolgt entweder durch Einw. von Bromcyan auf die äquimolekulare Menge des betreffenden Amins in Ggw. einer wss. Alkalidicarbonatlsg. oder durch Entschwefelung des entsprechenden Thioharnstoffs in sd. alkal. Lsg. mittels überschüssigen Kupfersulfats. Das letztere Verf. ist bei den ersten Gliedern der Reihe vorzuziehen. — *m*-Tolylcyanamin, $(C_7H_7 \cdot NH \cdot CN)_2 \cdot H_2O$, aus *m*-Tolylthioharnstoff und $CuSO_4$ in sd. alkal. Lsg., farblose, leicht verwitternde Blättchen; F. 27°; wasserfrei eine nahezu farblose. sähe Fl., die in Berührung mit W. wieder in das Hydrat, in Berührung mit verd. HCl in den *m*-Tolylharnstoff, F. 142°, übergeht. Einmal wurde das wasserfreie *m*-Tolyleyanamin in grauweißen Nadeln vom F. 33° erhalten. — Nach dem gleichen Verf. wurde das *Phenyl*-, *o*- und *p*-Tolyl-, *m*-Xyl-, *o*- und *p*-Äthoxyphenylecyanamin dargestellt.

Nach dem ersteren Verf. ließen sich das α - u. β -Naphthyl-, *o*- und *p*-Äthoxyphenyl- u. *m*-Xylcyanamin in glatter Weise erhalten. — *m*-Äthoxyphenylecyanamin, $C_8H_7O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$, aus 7 g *m*-Äthoxyanilin, gel. in 200 cem A., 5,5 g $KHCO_3$ u. 5,5 g Bromcyan, die beiden letzteren in konz. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, farblose Nadeln, F. 57°, ll. in A., wl. in W., Ä. u. Bzl., ll. in den Alkalien. Geht unter dem Einfluß von SS. leicht in *m*-Äthoxyphenylharnstoff, $C_8H_7O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Nadeln, F. 112°, l. in h. A., wl. in W., Ä. und Bzl., unl. in Alkalien und verd. SS., über. — *o*-Bromphenylecyanamin, $BrC_6H_4 \cdot NH \cdot CN$, durch 35 Minuten langes Erwärmen einer Lsg. von 10 g *o*-Bromanilin in 200 cem A. mit je 6,5 g $KHCO_3$ und Bromcyan, letztere in konz. wss. Lsg., bis nahe zum Kp. des A., farblose Nadeln, F. 94°, ll. in A., Alkalien u. Alkalicarbonaten, wl. in Ä., Bzl., Chlf. und W. — *o*-Bromphenylharnstoff, $BrC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Nadeln, F. 202°, zl. in A., wl. in Bzl. u. Chlf., fast unl. in W. — *m*-Bromphenylecyanamin, dargestellt wie das *m*-Äthoxyphenylecyanamin, weiße Nadeln oder, aus Bzl. krystallisiert, farblose Blättchen, F. 84°, ll. in A., weniger in Ä., noch weniger in Bzl., wl. in Chlf. u. W. — *m*-Bromphenylharnstoff, Krystalle aus Ä., F. 164°. — *p*-Bromphenylecyanamin, dargestellt wie das *m*-Derivat, weiße, prismatische Nadeln, F. 112°, ll. in A., zl. in Ä. u. Bzl., weniger in Chlf., wl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1197—1204. 5/12. 1906. Lyon. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Eug. Grandmougin u. H. Leemann, Über Hexanitroazobenzol. Vorläufige Mitteilung. (Cf. WERNER, STILASNY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3256; C. 1900. I. 180.) Hexanitrohydrasobenzol, $C_{12}H_6O_{12}N_8$, entsteht durch 4-stünd. Erhitzen von Pikrylhydrasin und Pikrylchlorid auf 120°; hellgelbe Nadelchen, F. 201°. Durch Erhitzen von 2 Mol. Pikrylchlorid, 1 Mol. Hydrasinhidrat und 3 Mol. KOH in A. erhält man das Monokaliumsalz; schwarze, metallglänzende Krystalle, in Aceton mit tieferer Farbe l.; Dikaliumsalz: l. in Aceton mit blauer Farbe. — Die Hydrazoverb. gibt mit HNO_3 auf dem Wasserbad Hexanitroazobenzol, $C_{12}H_6O_{12}N_8$; rote Prismen (aus Eg.), F. 215°. — Analog erhielten Vf. die Pentanitroverb. — Die Nitroazobenzole geben mit Aminen gut krystallisierende Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4384—85. 29/12. [7/12.] 1906. Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechn.) BLOCH.

Hugo Kauffmann, Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen. Vf. wendet sich gegen die Umlagerungstheorie, die HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1084. 3072. 3074; C. 1906. I. 1546; II. 1408) zur Erklärung der bei der Dissoziation auftretenden Farbe aufgestellt hat. Das eine Kriterium zur Erkennung von Umlagerungen, die langsame Neutralisation, versagt im vorliegenden Falle, weil sich die Nitrophenole augenblicklich neutralisieren. Das zweite Kriterium, wonach abnorme Hydrolyse eines Salzes die in ihm vorhandene Säure als Pseudoäure charakterisieren, hat HANTZSCH fallen lassen, weil Vf. nachgewiesen hat, daß es mit dem Massenwirkungsgesetz nicht vereinbar ist. Ein anderes Kriterium existiert

nicht. Die 10 von HANTZSCH untersuchten aromatischen Nitrokörper aber, sowie das m-Dinitrophenol und sein Äthyläther sind so beschaffen, daß auch die Auxochromtheorie ihre Farblosigkeit befürwortet, können also nicht als Beweismaterial für die Umlagerungstheorie gelten, und der nicht schwach gelbe, sondern intensiv citronengelbe *Nitrohydrochinondimethyläther* besitzt, ebenfalls entgegen der Ansicht von HANTZSCH, einen hohen Grad von Beständigkeit. Aus äth. Leg. gibt er an Bicarbonatlg. keine Spur Zersetzungsprodd. ab, ebensowenig an Carbonatlg., wohl ist er aber in W. mit intensiv gelber Farbe, doch ohne irgendwelche Zers. l. Die gleiche äth. Leg. einmal mit W., das andere Mal mit Carbonatlg. ausgeschüttelt, färbt das W. viel intensiver als die Carbonatlg., weil diese ein geringeres Lösungsvermögen hat als jenes. Selbst gegen Ätsalkal. Legg. ist der Nitroäther sehr widerstandsfähig. Die sehr geringe Menge Verseifungsprod. beim etwa $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit 1–10%ig. Natronlauge ist niemals Nitrohydrochinon, sondern ein Monomethyläther, wonach es ausgeschlossen erscheint, daß der Nitroäther durch Nitrohydrochinon verunreinigt ist.

Zum Nachweis der Reinheit eines Nitrophenoläthers wendet Vf. seine „*Phenolprobe*“ an. Er löst eine beliebige Menge des Nitrophenoläthers in A., teilt die Leg. in 3 gleiche Teile, versetzt den einen Teil mit Natronlauge, den zweiten mit HCl, den dritten mit A. auf immer das gleiche Volumen und vergleicht die Farbstärke der neuen Legg. Bei reinem Nitrophenoläther sind alle 3 Legg. gleich gefärbt, bei nitrophenolhaltigen ist die alkal. Leg. stärker, die saure schwächer als die neutrale gefärbt. Der auf diese Weise auf seine Reinheit geprüfte Nitrohydrochinondimethyläther löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv dunkelbrauner Farbe u. bildet mit $AlCl_3$ eine intensiv rote Doppelverb., kann aber in beiden Fällen unverändert wiedergewonnen werden. In Lg. ist der Ä. völlig farblos l., aus der farblosen Leg. schießen aber lange, haarfeine Nadeln von intensiv gelber Farbe an. Das durch Verseifen des Nitroäthers entstehende Phenol, sowie Nitrohydrochinon lösen sich dagegen gelb. Andere Lösungsmittel, insbesondere die assoziierenden, lösen den Nitroäther sumeist mit blaßgelber, die dissoziierenden, wie Eg., W. und A. mit mehr oder weniger intensiv gelber Farbe. Vf. sieht in diesen Tatsachen auch einen Beweis für die von ihm ausgebaute Benzoltheorie (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2612; C. 1904. II. 516). Eine Veränderung des Nitrohydrochinondimethyläthers bei der Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes ist bei dem ganz konstanten Kp_{18} 169° (unkorr.) desselben ausgeschlossen. Wohl scheinen aber dünne Tröpfchen kaum und nur die dicken intensiv gelb. Schließlich verteidigt Vf. noch gegen HANTZSCH die Verwendung von Partialvalenzen für die Formel der Nitrophenolsalze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4237–42. 29/12. [19/11.] 1906.)

LEITMACH.

Hugo Kauffmann u. Imanuel Fritz, *Zur Charakterisierung des Nitrohydrochinondimethyläthers*. Es soll gezeigt werden, daß der *Nitrohydrochinondimethyläther* anders als die Theorie von HANTZSCH es will, eine beständige und widerstandsfähige Verb. ist. Gereinigt wurde der Ä. vollständig durch Umkristallisieren aus A. In W. lösen sich 0,14 g pro Liter, in Soda 0,09–0,10 g. Beim Kochen mit verd. Ätsalkalien wird der Ä. nur wenig angegriffen. Verseifungsprodd. sind ein Harz, das besonders bei Ggw. von A. auftritt, und *orangegefärbte Nadeln*, F. 79 bis 80°, die in alkal. Leg. mit Dimethylsulfat leicht wieder den Nitrohydrochinondimethyläther zurückbilden. Eine Beschleunigung der Verseifung bewirkt der A. nicht. Kalte, konz. H_2SO_4 verseift nur spurenweise, kochende, verd. etwas mehr, aber immer noch schwach. Heiße, konz. H_2SO_4 bewirkt tiefgehende Veränderungen. Sn , konz. HJ verseift nicht glatt u. wirkt in der Hauptsache reduzierend; immerhin bleiben größere Mengen des Nitroäthers unangegriffen. Mit $AlCl_3$ vollzieht sich bei mäßiger Temperatur die Verseifung nur sehr langsam, während sich bei

höherer Temperatur tiefergreifende Zersetzungsprozesse abspielen. Daß die Farbe des Nitrohydrochinondimethyläthers nicht von der Ggw. von Verseifungsprodd. herühren kann, geht aus dem Vergleich einer Lag. von $\frac{1}{100}$ Mol. Nitroäther in 1 l A. mit einer Lag. von 0,106 g des orangefarbenen Verseifungsprod. in 2500 ccm A. hervor. Die Lagg. waren beide gleich gelb, mit der ersten Lag. aber fiel die „Phenolprobe“ (s. voransteh. Ref.) stets negativ, mit der zweiten positiv aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4243—48. 29/12. [17/11.] 1906. Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chemie.)

LEIMBACH.

Alfred N. Cook, *m-Tolyläther und Derivate*. *m-Tolyläther*, ($C_6H_4CH_3$)₂O, ist zuerst von GLADSTONE u. TRIBE (J. Chem. Soc. London 41. 11) bei der Zers. von Aluminiummetakresolat erhalten worden. Das Kresolat war durch Erhitzen von Aluminiumthymolat gewonnen worden, es direkt darzustellen, gelang nicht. Vf. erhielt *Aluminiummetakresolat* bei einfachem Kochen von m-Kresol mit Aluminiumstreifen. Die Rk. beginnt gewöhnlich erst nach 3—4 Stunden, ist aber dann ziemlich energisch und verläuft bei einer unterhalb des Kp. des m-Kresols liegenden Temperatur. Wenn von früheren Verss. Material vorhanden ist, so kann die Rk. sehr schnell durch Zusatz einiger g des gepulverten Kresolats u. Verwendung schon angegriffener Aluminiumstreifen in Gang gebracht werden. Aluminiumkresolat bildet eine grau bis schwarz gefärbte, glasglänzende M. von muschelartigem Bruch, die dem Phenolat (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 608; C. 1906. II. 114) sehr ähnlich ist. Wird das Kresolat bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so entsteht neben m-Kresol und anderen Prodd. *m-Tolyläther* in nicht unbeträchtlicher Menge. 850 g Kresolat gaben neben 150 g m-Kresol 110 g des (durch wiederholte fraktionierte Dest.) gereinigten Äthers. Ein reineres Prod. erhält man, wenn der Äther aus dem Zersetzungsprodd. durch Wasserdampf übergetrieben wird. Öl, Kp_{760} 290, 5—291,5° (korr.), D_{20}^{25} 1,0323, l. in den meisten organ. Lösungsmitteln und in konz. wss. Natriummetakresolatlg., unl. in W. Verss., Sulfosäurederivate des m-Tolyläthers darzustellen, verliefen negativ u. ebenso Verss., die Seitenketten zu CO_2H -Gruppen zu oxydieren. Konz. NaOH wirkt auch beim Erhitzen im Rohr auf 200° nicht ein. Bei Einw. von Brom entsteht leicht ein Di- oder Tetrabromderivat, und zwar unter den wechselndsten Versuchsbedingungen immer identische Prodd. Das Brom ist sehr fest gebunden und kann nicht durch OH ersetzt werden. Daraus ist zu entnehmen, daß es an den Kern gebunden ist. *Dibrom-m-tolyläther*, ($CH_2C_6H_3Br_2$)₂O, entsteht, wenn einer Lag. des Äthers in CS_2 etwas mehr als die ber. Menge Brom sehr langsam zugesetzt wird. Weiße, mit der Zeit sich gelb färbende Krystallm., F. 48°, Kp_{760} 340—350° (unkorr.), Kp_{15} ca. 250°, l. in CS_2 , A., Ä., unl. in W. — *Tetrabrom-m-tolyläther*, ($CH_2C_6H_2Br_4$)₂O, wird erhalten, wenn der Äther direkt mit überschüssigem Brom versetzt u. das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis das überschüssige Brom entfernt ist. Hellgelbe, viscose M., die nach einigem Stehen in wässrigen Aggregaten krystallisiert. Ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar, Kp_{760} 260—270°. Wird beim Kochen mit W. oder konz. KOH nicht verändert. Bei 3—4stündigem Erhitzen mit KOH auf 200—300° im Rohr wurde in kleiner Menge eine Verbindung erhalten, die ein Oxy-m-tolyläther zu sein scheint. — *Dinitro-m-tolyläther*, ($CH_2C_6H_3NO_2$)₂O, entsteht, wenn der durch fließendes Wasser gekühlte Äther tropfenweise mit rauch. HNO_3 versetzt wird, bis der Äther vollkommen gelöst ist. Die Lag. wird in W. gegossen. Gelbe, krystallinische Subst. (aus A. + Tierkohle), F. 112—113°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., 1000 Tle. 85%iger A. lösen bei 20° 1,4 Tle., weit mehr aber bei höherer Temperatur. Durch Reduktion mit Sn u. HCl in alkoh. Lag. wird der Dinitroäther in das *Hydrochlorid des Diamino-m-tolyläthers*, ($CH_2C_6H_4NH_2HCl$)₂O, übergeföhrt. Sil. in W., wird am besten aus konz. HCl umkrystallisiert. Ist auch im feuchten Zustande sehr be-

ständig. Die aus der Lsg. durch Alkali in Freiheit gesetzte Base ist in W. unl. u. l. in A. u. Ä. Auch diese ist ziemlich beständig, aber weniger als das Hydrochlorid.

Es soll versucht werden, in gleicher Weise p- u. o-Tolyläther darzustellen. (Amer. Chem. J. 36. 543—51. Dez. [19/6.] 1906. Vermillon. Univ. of South Dakota.)

ALEXANDER.

Louis Henry, *Bemerkungen zur Reaktion von Phosphorpentabromid auf Phenoläther*. Die Unterss. von AUTHENRIETH und MÜHLINGHAUS (S. 241) veranlaßt den Vf., auf seine bereits im Jahre 1869 veröffentlichten Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 711) hinzuweisen, in denen der chlorierte und der bromierte Methyläther, sowie der chlorierte Äthyläther des Phenols beschrieben wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 243—44. 26/1. 1907. [20/12. 1906]. Lüttich.)

SCHMIDT.

Lumière und Seyewetz, *Über die Anwendung der Schwefligsäureverbindungen der entwickelnden Basen als Entwickler*. Schwefligsäureverb. des p-Aminophenols, Methyl-p-aminophenols und p-Phenylendiamins lassen sich entweder durch Einw. von SO_2 -Gas auf die wss. 80° h. Suspension der Basen oder durch Auflösen der letzteren in h. 40%ig. Disulfitlg. erhalten. Die H_2SO_3 -Verb. des Methyl-p-aminophenols kann auch in der Weise dargestellt werden, daß das Sulfat dieses Aminophenols mit einer Natriumsulfitlg. unter Zusatz von $\frac{1}{4}$ ihres Volumens an Disulfitlg. auf 80° erhitzt wird. — Die p-Aminophenolverb., $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_{10} \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$, bildet weiße, luftbeständige, schwach nach SO_2 riechende Krystalle, F. 184° (F. des p-Aminophenols) unter starker SO_2 -Entw., swl. in k. W. (zu 0,5% bei 15°), leichter in h. W., ll. in h. SO_2 -Lsg. — Die Verb. des Methyl-p-aminophenols, $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCH}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$, ist beständiger als die vorhergehende Verb., geruchlos, l. in W. von 15° zu 3,5%, schm. wie das Methyl-p-aminophenol bei 87°. — Die Verb. des p-Phenylendiamins, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$, bildet kleine, weiße, luftbeständige, nach SO_2 riechende Krystalle, F. 137° unter starker SO_2 -Entw. (F. des p-Phenylendiamins 147°), l. in W. von 15° zu 19,5%. — Diese H_2SO_3 -Verb. sind wie die freien Basen photographische Entwickler. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1204—7. 5/12. 1906.)

DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Über die Tyrosamine*. Vf. isolierte 1893 aus den Mutterlauge der freiwilligen Gärung überlassenen Dorschlebern außer Amylamin und anderen Alkaloiden 3 krystallinische Basen, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$ u. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$, die er jetzt wegen ihrer nahen Beziehung zu den Tyrosinen „Tyrosamine“ nennt. Man versetzt zur Isolierung dieser Basen die stark konz. Mutterlauge mit KOH, wäscht das sich ausscheidende Öl mit Ä., wodurch das Amylamin u. die anderen Alkaloide entfernt werden, nimmt den in Ä. unl. Rückstand in Amylalkohol auf, füllt den größten Teil des KOH durch CO_2 aus, filtriert, behandelt das Filtrat mit stark verd. H_2SO_4 , setzt die Lsg. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ um, filtriert wiederum u. konsentriert das Filtrat. Diese 3 Basen zeigen in ihren Eigenschaften die größte Analogie. Farblose Nadeln oder Blättchen von angenehmem, süßlichem, nicht ammoniakalischem Geruch und bitterem Geschmack, verflüchtigen sich etwas bei 220° unter geringer Zers., bläuen Lackmuspapier stark und bilden mit Mineralsäuren neutrale Salze. Mit einem Gemisch von Ferrisalz u. Ferricyankalium geben die 3 Basen Berlinerblau (Rk. der Ptomaine).

Die Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$ steht in naher Beziehung zum gewöhnlichen Tyrosin. Durch MILLONsches Reagens wird sie gefällt; beim Erhitzen tritt eine tief rote Färbung und Fällung ein. Durch Goldchlorid wird die Lsg. der Base getrübt; auf Zusatz eines Tropfens verd. Ameisensäure erscheint die violette bis weinrote Färbung des Tyrosins. Ferrisalzlsgg. werden durch das Tyrosamin schmutzig violett gefärbt.

Bromwasser oxydiert die Base unter Abscheidung von Bromphenol. Schwache Oxydationsmittel bilden p-Oxybenzoesäure. — Die Tyrosamine unterscheiden sich daher von den zugehörigen Tyrosinen nur durch das Fehlen einer CO_2 -Gruppe. Das Tyrosamin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$, das *p*-Oxyphenyläthylamin, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, löst sich bei 15° in 95 Tln. W.; das Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, und das Sulfat bilden hygroskopische Nadeln oder Blättchen, das Chlorplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$, zl., gelbe Krystalle. — Die Tyrosaminsalze sind wenig giftig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1195—97. 5/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

A. Luther, *Über Methylenverbindungen und einige andere Derivate der m-Dioxybenzole*. Vf. hat Methylenbisresorcin und einige andere leichter zugängliche Derivate von m-Dioxybenzolen auf ihre Zerlegbarkeit durch Natronlauge u. Zinkstaub hin untersucht. — *Methylenbisresorcin* wird von Zinkstaub und Natronlauge bei Wasserbadtemperatur wenig angegriffen und erst durch längeres Kochen mit diesen Agenzien unter gleichzeitiger, reichlicher B. von Nebenprodd. zu etwa 20% in Resorcin u. Kresorcin (1-Methylphenol-2,4) zerlegt. Die Trennung der beiden Phenole erfolgte in der Form ihrer Dinitroverbb. Um das *Kresorcin* zu identifizieren, stellte Vf. größere Mengen desselben nach den Angaben von NÖLTING u. COLLIN u. von WALLACH aus p-Toluidin dar u. überführte es in folgende Derivate. *Dibromkresorcin*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$, aus 1 Mol. Kresorcin und 3 Mol. Brom in Ggw. von Chlf., weiße Nadeln aus W., F. 86—87°, ll. in A. und h. W. — *Tetrabromkresorcin*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_4$, auf Zusatz einer Lsg. von 2 g Kresorcin in 20 g W. zu einer Mischung von 14 g Br und 400 g W., rhombische Tafeln aus Lg., F. 99—100°, ll. in A., unl. in Sodalg., macht aus KJ-Lsg. Jod frei, löst sich in Natronlauge unter Entw. eines Bromoformgeruches. — *Tetrachlorkresorcin*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_4$, durch Einleiten von überschüssigem Chlor in ein Gemisch von 1 Tl. Kresorcin u. 6 Tln. alkoholfreiem Chlf.; rhombische Tafeln aus Lg., F. 69—70°, ll. in A. und Ä., unl. in Sodalg., geht bei der Reduktion mittels Zinnchlorür und HCl in *Dichlorkresorcin*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$, Nadeln aus Lg., F. 78—79°, über. — *Monobenzoylkresorcin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3$, durch Schütteln einer Lsg. von 1,2 g Kresorcin in 20%ig. Sodalg. mit 2 g Benzoylchlorid, farblose Tafeln aus Lg., F. 115—116°, ll. in A. und Ä., langsam l. in Natronlauge. — *Dibenzoylkresorcin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_4$, aus Kresorcin und überschüssigem Benzoylchlorid in Ggw. von Natronlauge, farblose Platten aus PAe., F. 83°, unl. in Natronlauge. — *Diacetylkresorcin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$, aus Kresorcin und Essigsäureanhydrid, wasserhelle, ölige, in einem Kältegemisch nicht erstarrende Fl. — *Kresorcindiasobenzol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_4$, aus 1 Mol. Kresorcin u. 2,5 Mol. Diasoaminobenzol in alkoh. Lsg., scharlachrote Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 211—212°.

Das aus Kresorcin und Formaldehyd leicht erhaltliche *Methylenbiskresorcin*, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, bisweilen auch große Prismen, F. 195—200° unter Zers., zerfällt bei der Spaltung mittels Zinkstaub und Natronlauge in Kresorcin u. *Xylorcin* (1,3-Dimethylphenol-4,6). Letzteres krystallisiert aus wss. Lsgg. je nach deren Konzentration wasserfrei in derben, polygonalen Platten oder mit H_2O in großen, langen Prismen, F. wasserfrei 124—125°. — *Dibenzoylxylorcin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4$, farblose Prismen, F. 154—155°, unl. in Natronlauge. — *Monobromxylorcin*, Nadeln aus PAe., F. 119—120°. — Mit Diasoaminobenzol kuppelt Xylorcin nicht.

Das aus Xylorcin u. Formaldehyd sich bildende *Methylenbisxylorcin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4$ + H_2O , sechseckige Tafeln aus verd. A., F. wasserfrei 251°, ll. in A. u. Ä., ist gegen sd. Natronlauge + Zinkstaub beständig; kuppelt mit Diasoaminobenzol. — Das aus 1,2,3-Trimethylphenol-4,6, F. 163—164°, u. Formaldehyd entstehende *Methylenbistrimethylphenol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$, farblose Nadeln, F. 228°, wird durch sd. Natronlauge + Zinkstaub ebenfalls nicht angegriffen. (Arch. der Pharm. 244. 561—68. 22/12. 1906. Leipsig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Ciusa, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die Oxime*. Wie bereits H. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 180; C. 1904. I. 880) festgestellt, verwandelt sich auch das α -*m*-Nitrobenzalantioxim (vgl. CIAMICIAN u. SILBER, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. II. 528; C. 1904. I. 450) und Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 136; C. 1906. II. 1054) im Licht in das entsprechende Synoxim. Ebenso verhalten sich das *m*-Nitroanisaldoxim und das *p*-Chlorbensaldoxim, während das Benzal- und das Piperonalantioxim unverändert bleiben. Zum Übergang der Anti- in die Synoxime scheint daher die Ggw. einer negativen Gruppe im Mol. des Aldehyds erforderlich zu sein. Benzalsynoxim geht im Gegensatz zur isomeren Antiverb. unter der Einw. des Lichts in die letztere über, während das *m*-Nitrobensalsynoxim auch nach 6monatlicher Belichtung zu 53% unverändert blieb. Diese Umwandlung von Synoximen in die Antiverbb. ist durchaus verschieden von der der Anti- in die Synoxime. Der letztere Übergang entspricht vollkommen dem der Malenoidformen in die fumaroiden unter Einw. des Lichtes. — 30 g *m*-Nitrobenzalantioxim, F. 121–122°, wurden in 300 g Bzl. 12 Tage dem Lichte ausgesetzt und von den sich abscheidenden Krystallen durch Zusatz von Benzylchlorid und Na in absolut alkoh. Lsg. in quantitativer Ausbeute der Benzyläther des *m*-Nitrobensalsynoxims, $C_{14}H_{11}O_3N$, F. 150° (GOLDSCHMIDT Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2174: 148°), neben unverändertem α -Oxim erhalten. — Das entsprechende Synoxim, F. 118–119°, ergab, 5 Monate dem Licht unter gleichen Bedingungen ausgesetzt, geringe Mengen des α -Oxims, das keinen charakteristischen Benzyläther zu liefern vermag. Benzalantioxim, F. 33°, lieferte in der Belichtung ebenfalls nur einen öligen Benzyläther des α -Oxims. Das isomere Synoxim, F. 128–130°, ging zum größten Teil in das Antioxim über (Benzoylderivat, F. 101°) wie es ja auch durch Erhitzen bekanntlich sich leicht umlagert. Piperonalantioxim, F. 112°, bleibt im Lichte unverändert. Das aus 6 g *o*-Nitropiperonal durch Erhitzen mit 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm A. gewonnene Oxim, $CH_2O_2C_6H_4(NO_2)CH : NOH$, Nadelchen (aus A.), F. 212°, in Alkali mit gelbbrauner Farbe l., ließ sich wegen seiner Unlöslichkeit in Solvenzien nicht zu analogen Vers. verwenden. — *m*-Nitroanisaldehyd, $C_6H_5(OCH_3)(NO_2)CHO$, nach E. WÖRNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 157) bereitet, F., entgegen den Angaben des letzteren, 86–87°, bildet ein *p*-Nitrophenylhydrason, $(OCH_3)(NO_2)C_6H_4CH : NNHC_6H_4NO_2$, rote Krystalle, getrocknet gelb, F. 244°. Das aus 5 g Aldehyd in 50 ccm A. durch 1stündiges Erhitzen mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene Oxim, $(CH_2O)(NO_2)C_6H_4CH : NOH$, weiße, nadelförmige Krystalle, F. 170°, in Alkali mit gelbroter Farbe l., wurde nach der BECKMANNschen Methode in das isomere Synoxim, $C_6H_5O_2N : NOH$, gelbe Nadelchen (aus Bzl.), F. 168–170°, wl. in den üblichen Solvenzien, verwandelt. Benzyläther des a) Antioxims, $(CH_2O)(NO_2)C_6H_4CH : NOCH_2C_6H_5$, weiße Nadelchen (aus sehr wenig A.), F. 124°, zl. in den gewöhnlichen Solvenzien und b) des Synoxims, $C_6H_5O_2N : NOCH_2C_6H_5$, gelbe Krystalle (aus viel A.), F. 195°, swl. in k. A. Im Licht verwandelt sich etwa $\frac{1}{2}$ des Antioxims in das Isomere, charakterisiert durch den Benzyläther. — Nach CIAMICIAN u. SILBER geht *p*-Chlorbensalantioxim, F. 110°, in alkoh. Lsg. im Licht zum Teil in die Synverb., $C_6H_4Cl : NOH$, F. 146° (ERDMANN und SCHWECHTEN (LIEBIGS Ann. 260. 63) F. 140°) über. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 721–728. 2/12. 1006. Bologna. Agrikulturchemisches Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Fritz Juliusberg, *Über einige Derivate des Methylvanillins*. Das zu den Vers. verwendete Methylvanillin, $C_8H_8(OCH_3)_2 \cdot CHO$, wurde nach TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1135; 11. 663) durch Behandeln einer alkoh. Vanillinlsg. mit Natriumäthylat und Methyljodid dargestellt; aus Lg. umkrystallisiert, schm. es bei 47°. — Phenylhydrason, $C_{12}H_{11}O_2N$, Krystalle aus A.; F. 121°. — Oxim, $C_8H_{11}O_2N$, Krystalle aus Lg., die bei 87° sintern und bei 90° geschm. sind. — Bei der Reduktion

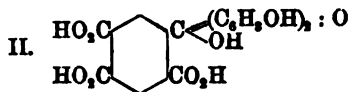
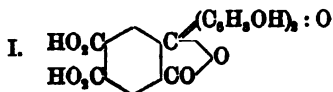
mit Natriumamalgam und verd. Essigsäure lieferte das Oxim *3,4-Dimethoxybensylamin*, dessen Chlorhydrat, $C_8H_8(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$, aus Ä. durch HCl-Gas gefällt wird; Krystalle aus A.; F. 257—258°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 119—20. 26/1. 1907. [20/12. 1906.] Frankfurt. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins.) STELZNER.

O. Silberrad, *Die Beziehung von Farbe und Fluorescenz zur Konstitution.*

I. Teil. *Die Kondensationsprodukte der Mellit- und Pyromellitsäure mit Resorcin.* Mellit- u. Pyromellitsäure liefern durch Kondensation mit Resorcin Verbb., welche dem Fluorescein analog sind. Die *Mellit- u. Pyromellitsäure* bildet drei Reihen von Prodd.: Mono-, Di- u. Trixanthyl-derivate, von denen die Dixanthyl-derivate in zwei Modifikationen, m- u. p-, existieren. *Pyromellitsäure* liefert Mono- u. Dixanthyl-derivate. Das Hauptinteresse der Arbeit liegt in ihrer Bedeutung für die Chinontheorie der Phthaleinkonstitution. Einige der neuen Verbb. können nicht nach dem Chinontypus konstituiert sein, sind aber nichtsdestoweniger intensive Farbstoffe u. zeigen starke Fluorescenz. Die Analogie zwischen diesen Verbb. und den Phthaleinen ist aber so ausgeprägt, daß es auch für die Phthaleine sehr wahrscheinlich wird, daß sie keine chinoide Gruppe enthalten. Es hat sich weiter gezeigt, daß der Übergang von der Lactonstruktur zur Carbonsäure u. umgekehrt nicht so leicht stattfindet, wie man gewöhnlich annimmt, was ebenfalls für die vermutete Tautomerie der Phthaleine von Bedeutung ist.

Experimenteller Teil (gemeinschaftlich mit Charles Smart Roy). *Pyromellitsäure* entsteht am besten, wenn man 50 g Mellitsäure mit 80 g $KHSO_4$ mischt und mit konz. H_2SO_4 zu einer dicken Paste anrührt. Das Gemisch wird 6 Stdn. auf 200° erhitzt und dann destilliert.

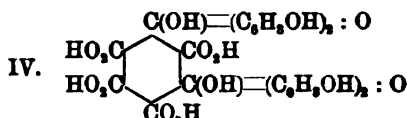
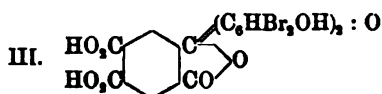
I. Monoxanthyl-derivate. *3,6,9-Trihydroxyxanthylbenzol-2-carboxylacton-4,5-dicarbonsäure* (*Diresorcinpyromellitein*), $C_{22}H_{12}O_8$ (I.). Durch Erhitzen gleicher Mengen Pyromellitsäure und Resorcin auf 160° (6 Stdn.). Gelbes, amorphes Pulver aus A. bei Zusatz von W. F. über 300°; unl. in Bzl., Ä., Chlf., swl. in W., ll. in Eg., A., Essigester, Aceton u. Alkali mit grüner Fluorescenz. Lithium- u. Kaliumsalz. Dunkelorangerote Pulver. — Silbersalz, $C_{22}H_{10}O_8Ag_2$. Orangerotes Pulver. — Cu-, Co-, Pb-, Cr- und Fe^{II} -Salze. Orangefarbige Ndd. — Fe^{III} -Salz. Dunkelbraunrotes Pulver. — *3,6,9-Trihydroxyxanthylbenzol-2,4,5-tricarbonsäure*, $C_{22}H_{14}O_9$ (II.), existiert



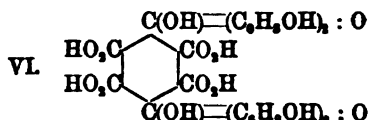
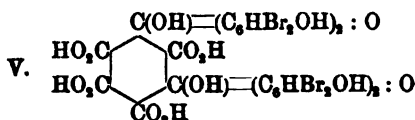
nicht in freiem Zustand, sondern verliert sofort W. unter Lactonbildung. Das K-Salz entsteht aus dem Lacton mit KOH. Dunkelrotes Pulver. Li- und Na-Salz ebenso. — Silbersalz, $C_{22}H_{11}O_{10}Ag_2$. Hochrotes Pulver; ll. in NH_3 ; l. in HNO_3 u. Eg. unter B. des Lactons. — Cu-Salz, rotbraun. — Co- u. Hg-Salz, orangerot. — Pb-Salz, rotorange. — Cr-Salz, gelborange. — Fe^{II} -Salz, braun. — Fe^{III} -Salz, dunkelbraunrot. — *2,4,5,7-Tetrabrom-3,6,9-trihydroxyxanthylbenzol-2-carboxylacton-4,5-dicarbonsäure* (*Tetrabromdiresorcinpyromellitein*), $C_{22}H_2O_8Br_4$ (III.). Aus der vorhergehenden Verb. in A. bei Zusatz von Brom in geringem Überschuß unter Kühlung. Orangerotes, amorphes Pulver. F. 186—189°; unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., l. in Essigester, Aceton, A. l. in Alkali unter Sprengung des Lactonringes. Die Legg. fluorescieren braun. — *2,4,5,7-Tetrabrom-3,6,9-trihydroxyxanthylbenzol-2,4,5-tricarbonsäure*, $C_{22}H_4O_{10}Br_4$. Existiert nur in Form ihrer Salze, die aus dem Lacton mit Alkali entstehen. — Na- u. Li-Salze, dunkelrot. — Silbersalz, $C_{22}H_2O_{10}Br_4Ag_2$, hochroter Nd. — Cu-, Ba-, Co-, Pb-, Fe^{II} - und Cr-Salze, blutrote Pulver. — Fe^{III} -Salz, braunrot. — *2,4,5,7-Tetrajod-3,6,9-trihydroxyxanthylbenzol-2-carboxylacton-4,5-*

dicarbonsäure (Tetraoddioresorcinpyromellitein), $C_{22}H_2O_{14}$. 8 g des Diresorcinpyromelliteins werden in 30 cem 20%iger KOH gelöst, gekocht und mit einer Lsg. von 50 g Jod in 100 cem 10%iger KOH versetzt und gekocht. Dunkelrotes, amorphes Pulver. Zers. sich bei 187° unter Jodentw., ohne zu schm.; unl. in W. und fast allen organischen Lösungsmitteln, l. in A., l. in Alkali unter Sprengung des Lactonringes. — 2,4,5,7-Tetrajod-3,6,9-trihydroxyxanthylbenzol-2,4,5-tricarbonsäure, $C_{22}H_{10}O_{16}$. Existiert nur in Form ihrer Salze. K- u. Li-Salz, dunkelrote Pulver. — Silbersalz, $C_{22}H_8O_{16}Ag_2$. Blutrotes Pulver. — Cu-, Ba-, Co-, Pb-, Fe^{II} - und Cr-Salze, blutrote Pulver. — Fe^{III} -Salz, orangerot.

II. Dixanthylderivate. 3,3',6,6',9,9'-Hexahydroxy-m-dixanthylbenzol-2,4,5,6-tetracarbonsäure (Tetraresorcinmellitein), $C_{26}H_{22}O_{18}$ (IV.). Durch Erhitzen von 12,5 g



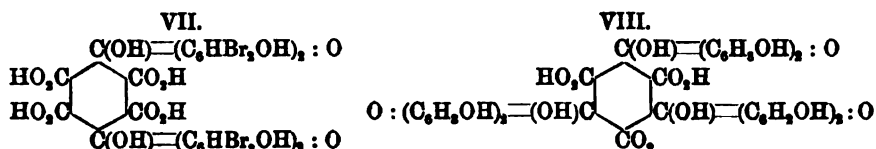
Mellitsäure und 8 g Resorcin auf 160° (8 Stdn.). Dunkelgelbes, amorphes Pulver. Zers. sich über 300°, ohne zu schm., unl. in k. W., Bzl., Chlf., l. in Eg., Aceton u. A. Die Lagg. fluorescieren grün, ll. in Alkali. — Ammoniumsalz, gelbbraunes Pulver, ll. in W. — K- und Li-Salz, dunkelrotbraune Pulver, ll. in W. — Silbersalz, $C_{26}H_{18}O_{18}Ag_2$, orangegelber Nd. — Cu-, Pb- u. Hg-Salze, orangegelbe Pulver. Ba-Salz, hellgelbes Pulver, wl. in W. — Co-, Fe^{III} - u. Fe^{II} -Salze, dunkelorange Pulver. — 2,2',4,4',5,5',7,7'-Octabrom-3,3',6,6',9,9'-hexahydroxy-m-dixanthylbenzol-2,4,5,6-tetracarbonsäure (Octabromtetraresorcinmellitein), $C_{26}H_{14}O_{18}Br_8$ (V.). Aus der vorhergehenden Verb. in Eg. mit Brom. Dunkelorange Pulver. Zers. sich bei 205°; unl. in W., Bzl., Chlf., ll. in A. u. Alkali mit brauner Fluorescenz, ll. in Eg. und Aceton. — K-Salz, hellrotes Pulver. — Li-Salz, tiefrotes Pulver. — Silbersalz, $C_{26}H_{12}O_{18}Br_8Ag_2$, tiefrotes Pulver; unl. in W., ll. in NH_3 . — Ba-, Pb-, Co-, Cu-, Fe^{II} - und Cr-Salze, hellrote Pulver. — Fe^{III} -Salz, braunroter, gelatinöser Nd. — 3,3',6,6',9,9'-Hexahydroxy-p-dixanthylbenzol-2,3,5,6-tetracarbonsäure (Tetraresorcinmellitein), $C_{26}H_{22}O_{18}$ (VI.). Aus 16 g Mellitsäure-p-diäthylester und 17,6 g



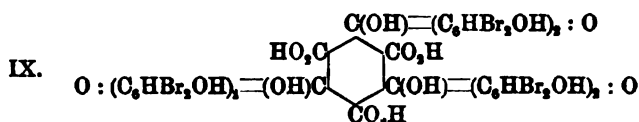
Resorcin beim Erhitzen auf 150° (8 Stdn.). Orangegelbes, amorphes Pulver. Zers. sich über 300°, ohne zu schm.; unl. in A., Bzl., Chlf., wl. in W., ll. in Eg., A., Aceton u. Alkali. Die Lagg. fluorescieren grün. — NH_4 -Salz, dunkelbraunes Pulver. — K- u. Li-Salz, dunkelrotbraune Pulver, all. in W. — Silbersalz, $C_{26}H_{18}O_{18}Ag_2$, orangerotes Pulver. — Cu-Salz, grünlichgelber Nd. — Ba-Salz, orangegelbes Pulver. — Co-, Pb-, Fe^{II} -, Cr- und Hg-Salze, braune Pulver. — Fe^{III} -Salz, dunkelorange gelb. — 2,2',4,4',5,5',7,7'-Octabrom-3,3',6,6',9,9'-hexahydroxy-p-dixanthylbenzol-tetracarbonsäure (Octabromtetraresorcinmellitein), $C_{26}H_{14}O_{18}Br_8$ (VII.). Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Brom. Dunkelrotbraunes, amorphes Pulver. Zers. sich bei 260°; unl. in W., Chlf., Bzl., ll. in A., Aceton und Alkali mit brauner Fluorescenz. K- und Li-Salz, dunkelrote Pulver; all. in W. — Silbersalz, $C_{26}H_{12}O_{18}Br_8Ag_2$, dunkelrotes Pulver; ll. in Ammoniak. — Cu-, Ba-, Co-, Pb- und Fe^{II} -Salze, hellrote Ndd. — Fe^{III} - und Cr-Salz, braunrote Pulver.

III. Trixanthylderivate (gemeinschaftlich mit Walter Hamis Glover). 3,3',8'',6'',6'',9,9',9''-Nonahydroxy-sym-trixanthylbenzol-2,4,6-tricarbonsäure (Hexa-

resorcinmellitein), $C_{48}H_{30}O_{18}$ (VIII.). Aus 17 g Mellitsäure und 33 g Resorcin beim



Erhitzen auf 160° (8 Stdn.). Orangegelbes, amorphes Pulver. Zers. sich über 300° , ohne zu schm.; unl. in k. W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in A., Aceton und Alkali mit intensiv grüner Fluorescenz. — NH_4 -Salz, rotgelbes Pulver. — K- und Li-Salze, dunkelorange Pulver. — Silbersalz, $C_{48}H_{30}O_{18}Ag_2$, lederfarbiges Pulver; ll. in NH_3 . — Cu-, Co-, Ba-, Pb- und Hg-Salze, orangefarbene Pulver. — Fe^{II} , Fe^{III} und Cr-Salze, braun. — 2,2',2'',4,4',4'',5,5',5'',7,7',7''-Dodekabrom-3,3',3'',6,6',6'',9,9',9''-nonahydroxy-sym.-tricanthylbenzol-2,4,6-tricarbonsäure (Dodekabromhexaresorcinmellitein), $C_{48}H_{18}O_{18}Br_{12}$ (IX.). Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Brom beim



Kochen. Dunkelrotes, amorphes Pulver. Zers. sich bei 210° ; unl. in W., Bzl., Ä., wl. in Eg., ll. in A. und Aceton mit brauner Fluorescenz. — K- und Li-Salze, dunkelrote Pulver. — Silbersalz, $C_{48}H_{18}O_{18}Br_{12}Ag_2$, dunkelviolettes Pulver; ll. in NH_3 . — Ba-, Cr-, Co-, Cu- und Pb-Salze, blutrote Pulver. — Fe-Salz, rotbraun. — 2,2',2'',4,4',4'',5,5',5'',7,7',7''-Dodekajod-3,3',3'',6,6',6'',9,9',9''-nonahydroxy-sym.-tricanthylbenzol-2,4,6-tricarbonsäure (Dodekajodhexaresorcinmellitein), $C_{48}H_{18}O_{18}J_{12}$ (Konstitution analog IX.). Entsteht aus dem Hexaresorcinmellitein (8,9 g) in 50%iger Kalilauge beim Kochen mit einer Lag. von Jod (60 g) in Kalilauge. Dunkelorange-rot, amorphes Pulver. Spaltet bei 255° Jod ab; unl. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Eg. u. A.; ll. in Aceton u. Alkali. — K- u. Li-Salze, dunkelrote Pulver; ll. in W. — Silbersalz, $C_{48}H_{18}O_{18}J_{12}Ag_2$, dunkelviolettes Pulver. — Cu-, Ba-, Pb-, Co-, Fe^{II} - u. Cr-Salze, hellrote Pulver. — Fe^{III} -Salz, orangefarb. (Proceedings Chem. Soc. 22. 251—52. 26/10. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1787—1811. Dez. 1906. PrivatLab.)

POISNER.

E. Salkowski und C. Neuberg, *Zur Kenntnis der Phenolglucuronsäure*. Vff. suchten, die noch offene Frage nach der Identität der synthetischen u. künstlichen Phenolglucuronsäure zu entscheiden. Zur Darst. der Verb. wurden 500 g Phenol in Portionen zu ca. 5 g pro Tag an einen Hammel verfüttert. Der Carbolharn wurde mit n. Bleiacetat gefällt, das klare Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, der Nd. mit Schwefelammonium in gelinder Wärme zers., das Filtrat vom Bleisulfid auf dem Wasserbade eingeeengt. Der Rückstand wandelt sich bald in einen harten Krystallbrei um. Dieser wird mit ca. dem 3-fachen Volumen W. gründlich durchgerührt, wobei die Phenolglucuronsäure in Lag. geht. Reinigung über das basische Bleisalz. Wird aus h. W. umkristallisiert. F. $148-150^\circ$ (etwas niedriger als bei der synthetischen S.). Zus. $C_{15}H_{14}O_7$. Die Identität der beiden Verbb. zeigt erstens die Best. des Drehungsvermögens (bei der natürlichen $[\alpha]_D = -81,9^\circ$, bei der synthetischen $-83,3^\circ$), dann die Spaltbarkeit beider durch Emulsin. Die natürliche ist also gleichfalls als β -Phenolglucosid der d-Glucuronsäure zu betrachten. Die von KÜLZ der Substanz zuerteilte Formel $C_{15}H_{16}O_7$ ist zu verlassen und durch die Formel $C_{15}H_{14}O_7$ ($= C_6H_{10}O + C_6H_4OH-H_2O$) zu ersetzen. (Biochem. Ztsch. 2. 307—11. 14/1. 1907. [12/12. 1906.] Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.) RONA.

Adolf Magnus-Levy, Über Paarung der Glucuronsäure mit optischen Antipoden. Wie die Verss. zeigen, paart sich das *l*-Borneol beim Hund u. Kaninchen in denselben Mengen mit Glucuronsäure, wie das *d*-Borneol. Auch der *l*-Campher geht in sehr großen Mengen Verb. mit der Glucuronsäure ein; der Organismus macht also bei den genannten Verbb. keinen oder doch keinen beträchtlichen Unterschied zwischen der *d*- und der *l*-Form. Auch beim *Methyl-, Äthyl-, Propylcarbinol*, einem Körper, dessen sich mit Glucuronsäure paarender Kohlenstoff einen asymmetrischen Bau besitzt, ist nicht die eine Hälfte verbrannt und die andere Hälfte in optisch wirksamer Form mit der Glucuronsäure ausgeschieden worden, sondern es zeigte sich, wie in den erwähnten Körpern auch hier keine Wrkg. der stereoisomeren Verschiedenheit auf den Umfang der Paarung mit Glucuronsäure im Tierkörper.

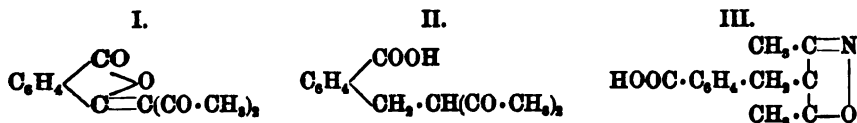
Experimenteller Teil. 1. *l*-Campheroglucuronsaures Strychnin. Der nach Verfütterung von 90 g *l*-Campher gesammelte Urin wird mit Bleiacetat ausgefällt, im Filtrat die Substanz mit Bleiessig niedergeschlagen, der Nd. mit festem Ammoniumcarbonat zers., das Filtrat eingedampft, nach Entfernung von NH_4Cl , Chlor, zum zweiten Male mit Bleiessig gefällt, mit H_2S zers., das Filtrat stark eingeengt u. das Strychninsalz dargestellt. Ausbeute 80 g. Wird aus A. umkrystallisiert. Gibt über P_2O_5 im Vakuum 2 Mol. W. ab. Zus. der wasserfreien Substanz: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$. F. 189—195° unter Zers. u. Gasentw. — 2. *l*-Campheroglucuronsäure wird aus dem Strychninsalz nach Entfernung des Strychnins (durch Ausfällen mit NH_3 , Ausziehen mit CHCl_3 und Essigäther und Neutralisieren mit Essigsäure) mit Bleiessig u. NH_3 gefällt; die wachsartige, mit Krystallen untermischte Masse wird mit Essigäther gereinigt, die zurückbleibenden Krystalle aus h. Essigäther umkrystallisiert. F., unscharf zwischen 120 und 130°; verliert im Vakuum bei 95° 1 Mol. H_2O . Zus.: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$. Sehr hygroskopisch. — 3. *l*-Campherol wird durch mehrstündiges Erhitzen der gepaarten Säure mit 10%iger H_2SO_4 abgespalten, in Ä. aufgenommen, nach Verdunsten des Ä. mit Wasserdämpfen übergetrieben, aus dem Destillat mit Ä. aufgenommen. Zus.: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8$. — 1,002 g in A. zu 30,0 ccm gel. (3,34 Vol.-%) drehen im 2 ccm-Rohr $-2,20^\circ$; $\alpha_D = -32,93^\circ$. F. (unscharf) 207—210°. — Das *Semicarbason* schm. unter Gasentw. bei 235—240°.

l- und *d*-Borneolglucuronsaures Natrium. Nach Verfütterung von *l*-Borneol, wie von *d*-Borneol werden gleiche Mengen an gepaarten Glucuronsäuren ausgeschieden; ca. $\frac{1}{4}$ der eingegebenen Substanz sind der Paarung entgangen. — Zur Darst. der Verbb. wird, wie oben, der zweite Bleiessigniederschlag mit H_2S zerlegt, das Filtrat mit NaOH neutralisiert, eingedampft. Die Lsg. erstarrt klebrig; wird mit A. verrieben, mit Aceton versetzt, der Rückstand aus A. umkrystallisiert. Zus. des wasserfreien Salzes: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Na}$. Sowohl das *l*-, wie das *d*-borneolglucuronsaure Na verliert bei 100° 1 Mol. H_2O . — 0,7795 g *l*-borneolglucuronsaures Na in H_2O zu 15,0 ccm gel. (5,197 Vol.-%). D_{15}^{20} 1,0133 dreht im 2 ccm-Rohr bei 20° $-6,95^\circ$. Eine vierfach verd. Lsg. (= 1,299 Vol.-%) dreht bei 20° $-1,73^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -66,83^\circ$ in 5,2%ig. Lsg., $-66,54^\circ$ in 1,3%ig. Lsg. — 6,301 g *d*-borneolglucuronsaures Na, + 9,762 g H_2O (10,063 g Lsg., D. 1,0078) = 9,987 ccm (3,013 Vol.-%) drehen bei 21° im 2 ccm-Rohr $-2,21^\circ$. $[\alpha]_D^{21} = -36,67^\circ$.

6. *Oxaphor*glucuronsäure (vgl. O. MANASSE, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 559; 35. 3811; C. 97. I. 983; 1902. II. 1459). Nach Verfütterung von Oxycampher (aus „*Oxaphor*“ gewonnen) an einem Hund gesammelter Harn wird nach längerem Schütteln mit Bleicarbonat mit Bleiessig gefällt, der Nd. mit H_2S zers., das Filtrat mit konz. AgNO_3 -Lsg. behandelt, stark eingeengt. Das unterschiedene Ag-Salz aus h. W. umkrystallisiert. Zus.: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Darst. der freien Säure wird das Ag-Salz in W. gel. durch H_2S zers. Das Filtrat erstarrt im Vakuum zu einem Krystallbrei, der aus W. umkrystallisiert wird. Intensiv glitzernde, rhomben-

förmige geschichtete Platten, ohne geradlinige Begrenzung oder ungeschichtete, wetzsteinförmige Krystalle. F. 138°. Zus.: $C_{10}H_{14}O_2 + H_2O$. Spez. Drehung einer 4,91%ig., wss. Lsg. $[\alpha]_D = -30,55^\circ$. Spez. Drehung des Na-Salzes in 4,51%ig., wss. Lsg. $= -32,7^\circ$. — Der *Oxycampherpaarling* wird durch 6-stdg. Kochen der gepaarten S. mit 10%ig. H_2SO_4 Abtreiben mit Wasserdämpfen, Aufnahme in Ä. u. Verdunsten des Ä. gewonnen. F. nach Umkrystallisieren aus PAe. konstant bei 205 bis 206°. Der Oxycampher aus dem Harn stimmt in seiner Zus. mit der der verfütterten Substanz überein, das Semicarbazon schm. ebenfalls bei 205–207°. Drehung in 7%ig. alkoh. Lsg. $= +14,86^\circ$ (für das verfütterte Material $= +16,67^\circ$). Der Oxycampher hat demnach bei dem Durchgang durch den Tierkörper und der Paarung mit Glucuronsäure keine weitere Oxydation erlitten. (Biochem. Ztschr. 2. 319–31. 14/1. 1907. [30/10. 1906.] Berlin. Chem. Abt. d. path. Inst.) ROMA.

Carl Bülow u. Max Deseniss, *Zur Kenntnis des Bensyl-o-carbonsäure(acetylaceton) und seiner Kondensationsprodukte*. Das Phthalylacetylaceton (I.; Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4379; 39. 2275; C. 1905. I. 97; 1906. II. 511) geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in *Bensyl-o-carbonsäure(acetylaceton)* (II.) über; büschelförmig angeordnete Nadeln aus verd. Essigsäure oder schwachem Sprit, die bei etwa 80° sintern, aber erst bei 97° geschm. sind; l. in den meisten organ. Solvenzien, auch in W. nicht unl. Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lsg. erhält man das NH_4 -Salt in feinen, in W. ll. Krystallen, die zwischen 140–150° schmelzen; die wässrige Lösung gibt mit $AgNO_3$ eine weiße, sich am Licht schwärzende Fällung und mit $CuSO_4$ einen grünen Nd.; mit HCl liefert sie die freie S. zurück. — Beim Kochen mit 10%ig. KOH wird Essigsäure abgespalten, u. es entsteht *Bensylaceton-o-carbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; Nadeln aus W.; F. 113–114°. — Während das Phthalylacetylaceton mit NH_3 u. Hydrazinen Acetylaceton abspaltet u. Phthalylderivate der angewandten Basen bildet, führen die gleichen Rkk. bei seinem Reduktionsprod. zunächst zur Ketoenolform, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$, aus welcher dann heterocyclische Abkömmlinge hervorgehen. So entsteht beim Kochen mit Hydroxylamin in Eg. das *3,5-Dimethyl-4-benzyl-o-carbonsäure(isoxazol)* (III.) zu etwa 90% der Theorie; krystallinische M.



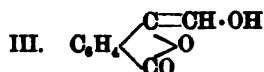
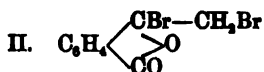
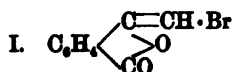
aus Eg.; F. 117–118°; ll. in Aceton, A., Ä., Bzl., Eg. — Mit Hydrazin oder Semicarbasid (in letzterem Fall unter Abspaltung von NH_3 und CO_2 vom Stickstoffatom 2 des Ringes) erhielten Vff. das *3,5-Dimethyl-4-benzyl-o-carbonsäure(pyrazol)* (IV.); Nadelchen aus verd. Essigsäure oder Sprit, die zwischen 100–110° 1 Mol. Krystallwasser verlieren und dann bei 180° schm.; l. in Aceton, A., Eg., swl. in W., unl. in Ä. — Mit Phenylhydrazin bildete sich analog das *3,5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-o-carbonsäure(pyrazol)* (V.); Krystalle aus A.; F. 217–218°; l. in Aceton, A., Bzl.,



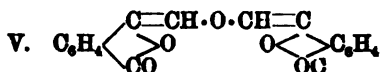
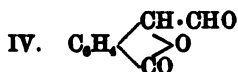
Chlf., Eg., schwerer in sd. W.; fast unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 187 bis 192. 26/1. [5/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

S. Gabriel, *Über Acetophenon-o-carbonsäure*. Nach Beobachtungen von GABRIEL XI. 1. 38

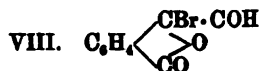
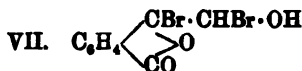
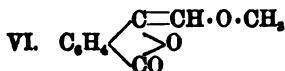
und MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1010) liefert die *Acetophenon-o-carbonsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wenn man sie in Eg. mit Brom bis zur Entfärbung auf 100° erhitzt und dann eindampft, an Stelle des zu erwartenden Bromderivates $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}$ eine um 1 Mol. H_2O ärmere Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}$, die später von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2525) als *Brommethylenphthalid* (I.) erkannt worden ist. — Das primäre Prod. dieser Rk., die *ω-Bromacetophenon-o-carbonsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, hat sich jetzt in der Weise isolieren lassen, daß eine Lsg. der Acetophenon-o-carbonsäure in Eg. mit 1 Mol.-Gew. Brom nur wenige Minuten erwärmt und dann im Vakuum bei 60° eingedampft wurde; glasglänzende Nadeln aus Eg. von 60° oder oblonge Tafeln aus Chlf.; F. $127-128^\circ$; bildet mit Ammoniak eine citronengelbe, an der Luft himbeerrot werdende Lsg.; mit $\frac{1}{100}$ -n. KOH erhält man eine gelbe, dann violette Fl., aus welcher sich das weiter unten beschriebene Oxymethylenphthalid als graues Pulver abscheidet. — Die *ω-Bromacetophenon-o-carbonsäure* läßt sich sehr leicht verestern; so entsteht schon beim Sättigen ihrer k. methylalkoh. Lsg. mit HCl u. Eindunsten im Vakuum der *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}$. Schief abgeschnittene Prismen aus A.; F. $61-62^\circ$; unzers. destillierbar. — HBr spaltet beim Erhitzen mit einer Eg.-Lsg. der bromierten Säure auf 100° und Eindampfen auf dem Wasserbade aus dieser 1 Mol. H_2O ab unter Erzeugung des schon oben erwähnten *Brommethylenphthalids* (I.); Nadeln aus wenig A.; F. 132



bis 133° . — Läßt man die Fl. dagegen in der Kälte freiwillig verdunsten, so gewinnt man das um HBr reichere *Methylenphthaliddibromid* (II.); Platten aus wenig Chlf. + Lg.; F. $99-100^\circ$; wurde schon früher durch Anlagern von Brom an *Methylenphthalid* dargestellt. — Beim Kochen mit W. verliert die *ω-Bromacetophenon-o-carbonsäure* HBr u. liefert das *Oxymethylenphthalid* (III.), das gleichzeitig in der desmotropen Nebenform als *Formylphthalid* (IV.) zu reagieren vermag. Nadeln; F. $147-148^\circ$; die gelbe alkal. Lsg. reduziert FEHLINGSche Fl. schon in der Kälte. — Wird von rauchendem HJ bei 60° zum *Diphthalidendimethyläther* (V.) anhydriert; Nadelsterne oder flache, längagestreifte Säulen aus A.; F. 240° unter

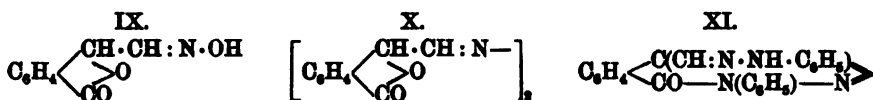


Zers.; Lsg. in Alkalien rotgelb, beim Erwärmen hellgelb. — Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man die wss. Mutterlauge, aus der sich das Oxymethylenphthalid abgeschieden hat, völlig eindampft, den Rückstand mit W. extrahiert und das Ungel. aus ad. Eg. krystallisiert. — Durch Sättigen der methylalkoh. Lsg. mit HCl und Verdunstenlassen im Vakuum geht das Oxymethylenphthalid in den *Methyläther* VI. über; zugespitzte Nadeln oder auch sichel-, besw. kreissegmentähnliche Gebilde aus A.; F. 75° . — Das aus Oxymethylenphthalid und Brom in Chlf. entstehende *Dibromid* VII ist als solches nicht zu isolieren, da es unter Umwandlung in *ω-Formyl-ω-bromphthalid* (VIII.) sehr leicht HBr verliert; sechseckige

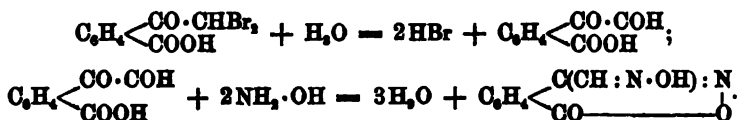


Platten aus A.; F. $85-86^\circ$; zers. sich langsam unter HBr-Abgabe; reduziert FEHLINGSche Lsg. — Gegen die gebräuchlichen Reagenzien auf Carbonylgruppen verhält sich das Oxymethylenphthalid wie ein Aldehyd; so liefert es mit Hydroxylamin das *Formylphthalidoxim* IX. in bei 147° sinternden u. bei 152° schm. Nadeln.

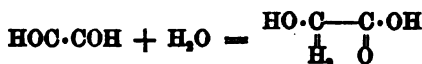
Dieses Oxim läßt sich durch 1-stünd. Kochen mit Acetanhydrid nicht in ein Nitril überführen, sondern wird hierbei lediglich *acetyliert*; die entstehende Verb. $C_{11}H_9O_4N$ scheidet sich aus A. in Stäbchen vom F. 154–155° ab. — Als der Vers. unter Zusatz von Na-Acetat wiederholt wurde, bildete sich eine *äquimolekulare Verb. dieses Acetylprod. mit Acetanhydrid*, $C_{11}H_9O_4N$; Krystalldrusen aus Essigester; F. 210–211°. — *Phenylhydrasin des Formylphthalids*, $C_{11}H_9O_4N_2$. Gelbe Nadelchen; F. 180° unter Zers. — Asin (X.), mit Hydrazinhydrat in essigsaurer Lsg. dargestellt; gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, die sich bei etwa 220° dunkel färben, aber bei 280° noch nicht geschm. sind. — Beim Schütteln mit eiskalter 2%ig. KCN-Lsg. geht die ω -Bromacetophenon-o-carbonsäure bald in Lsg., und es scheidet sich ein aus Kugeln bestehendes Pulver ab, das die Zus. $C_{10}H_7O_4N$ besitzt und in A. unl. ist; diese beständig ihrer Konstitution noch unaufgeklärte Verb. bildet nach dem Trocknen bei 100° ein hellbräunliches Pulver, schm. bei 223° zu einem rotbraunen Schaum und gibt mit Alkalien eine gelbe Lsg., die FEHLINGSche Fl. reduziert und KCN enthält.



Erwärmt man die Acetophenon-o-carbonsäure mit Eisessig und 2 Mol.-Gew. Brom und dunstet die rasch entstehende Lsg. im Vakuum bei 50–60° ein, so erhält man die ω -Dibromacetophenon-o-carbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$; viereckige Tafeln aus Chlf.; F. 131–132°; die Lsg. in Ammoniak wird bald gelb und schließlich orange. — Auch diese Säure läßt sich schon durch k. methylalkoh. HCl in den *Methylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}_2$, überführen; sechseckige Tafeln oder oblonge Prismen aus A.; F. 112°. — Mit Hydroxylamin reagiert die Säure unter B. eines *Anhydrids des Phthalonaldehydsäureoxims*:



In A. 1. Nadeln aus Eg.; F. 163°. — Mit Phenylhydrasin entsteht analog das *Osasonanhydrid der Phthalonaldehydsäure* (XI); haarfeine, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Eg.; schm. bei 228° unter Zers. — Die Erwartung des Vf., daß im Einklang mit diesen Ergebnissen aus der ω -Dibromacetophenon-o-carbonsäure durch sd. W. die freie *Phthalonaldehydsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$, zu gewinnen sein würde, hat sich nicht erfüllt, vielmehr entstand hierbei die isomere *Phthalidcarbon-säure* (XII), deren B. ähnlich der Entstehung von Glykolsäure aus Glyoxal:

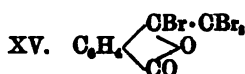
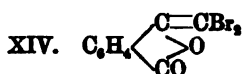
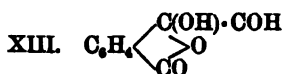


durch folgendes Schema zu erläutern sein dürfte:

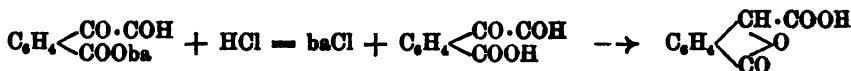
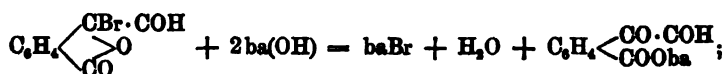


Die schon von ZINCKE und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 743) auf anderem Wege erhaltene Säure schließt aus wenig w. W. in Tafeln vom F. 152° an; ihre stark sauer reagierende wss. Lsg. liefert nach dem Übersättigen mit NH_3

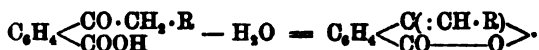
beim Verdunsten das NH_4 -Salz in derben Prismen; die wss. Lag. dieses Salzes gibt mit CuSO_4 himmelblaue Nadelsterne, mit PbN_3O_3 Nadelchen und mit AgNO_3 die wl. Nadelchen des Salzes $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$. — Der *Methylester* schm. bei 53–54°. — Daß die im Gegensatz zu der soeben beschriebenen Säure FEHLINGSche Fl. stark reduzierende Phthalonaldehydsäure in Wirklichkeit als Zwischenprod. bei der Entstehung der Phthalidcarbonsäure aus der ω -Dibromacetophenon-o-carbonsäure auftritt, schließt Vf. aus der Tatsache, daß eine Lag. der Dibromsäure in k. verd.



Alkali das FEHLINGSche Reagens beim Erwärmen reduziert. — Auf einen gleichartigen Vorgang muß auch die B. von Phthalid- α -carbonsäure an Stelle des erwarteten Formyloxyphtalids (XIII.) zurückgeführt werden, wenn man das oben erwähnte Formylbromphthalid (VIII.) mit Barytwasser übergießt u. das sich hierbei ausscheidende pulverig-krystallinisches Salz in HCl löst:



Nach älteren Beobachtungen von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2526) gehen Keton-o-carbonsäuren unter der Einw. von konz. H_2SO_4 durch Verlust eines Moleküls Wasser in ungesättigte Lactone über:



Bei der ω -Bromacetophenon-o-carbonsäure ist diese Rk. mit H_2SO_4 nicht durchführbar, dagegen entsteht das zu erwartende Brommethylenphthalid, wie schon mitgeteilt wurde, bei Anwendung von HBr -Eg. — ω -Dibromacetophenon-o-carbonsäure liefert dagegen auch mit konz. H_2SO_4 in normaler Weise das *Dibrommethylenphthalid* (XIV.); flache Nadeln aus A.; F. 139–140°; vereinigt sich mit Brom in beliebiger Chlf.-Lag. zum *Tetrabrommethylenphthalid* der Formel XV.; kurze Säulen aus Essigester; F. 160–161° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 71–83. 26/1. 1907. [17/12. 1906.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Oskar Baudisch, *Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethyl- und p-Diäthylaminobenzoesäure*. Es hat sich herausgestellt, daß die von E. BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 342; C. 89. I. 427) ausgeführte Arbeit vollständig unrichtige Daten aufweist. Veranlaßt durch BAMBERGER, hat Vf. eine Wiederholung der Arbeit unternommen. Bei der Behandlung von 10 g *p*-Dimethylaminobenzoesäure in 100 ccm W. und 50 ccm konz. HCl mit 12 g Nitrit in 20 ccm W. innerhalb 5 Minuten unter Eiskühlung tritt Schaumbildung auf, rotbraune Dämpfe werden ausgestoßen, und ein gelber, flockiger Nd. abgeschieden. Durch Verrühren des nach 1 Stunde abfiltrierten Nd. mit 100 ccm doppeltnormaler Natronlauge trennt man 2,1 unl. *p*-Nitrodimethylamin, gelbe Nadeln, F. 162,5°, von der Lag., die, mit doppeltnormaler HCl angesäuert, 7 g eines dicken, citronengelben Nd. liefert. Der in konz. HCl unl. schwach gelb gefärbte Anteil dieses letzten Nd. wird aus Toluol und verd. A. in atlasglänzenden, schwach strohgelb gefärbten Nadelchen, F. 217°, erhalten und ist das Nitrosamin der Monomethylaminobenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{NO})]$.

$(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, der in konz. HCl gel. Anteil aber wird mit W. wieder ausgefällt und ist *o*-Nitrodithylaminobenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_2)_2]\text{NO}_2\text{COOH}$, aus Toluol und Chl. goldgelbe, glänzende Nadeln, F. 222–223°. Mit Zn und HCl reduziert und mit FeCl_3 versetzt, geben die Krystalle folgende Farbenrk.: Zu allererst rot, dann rasch violett, dann blaugrün, grau violett, schmutzig dunkelbraunrot, schließlich dunkelrot. Nach einigen Minuten erfolgt reichliche Abscheidung roter Flocken. Konz. H_2SO_4 hemmt die Rk. stark. In konz. HCl bilden die gelben Krystalle ein mit W. leicht dissoziiertes, farbloses Chlorhydrat.

3 g *p*-Diäthylaminobenzoesäure, in 25 cem konz. HCl und 20 cem W. gelöst, wurden mit 8 g NaNO_2 in 50 cem W. bei Zimmertemperatur vereinigt. Unter Wärmeentw. und Ausstoßung dunkel rotbrauner Dämpfe fiel ein gelber Nd., F. ca. 120°, aus und wurde mit doppeltnormaler NaOH verrührt. Der in NaOH unl. Anteil, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{NO}_2$, F. 70°, löste sich in konz. HCl unter Gasentw., mit W. aber verdünnt und mit NaOH versetzt, entstand daraus *p*-Nitrodithylamin, gelbe Kryställchen mit blauvioletttem Schimmer, F. 95°, aus denen man in HCl -Lsg. mit NaNO_2 , aus A. umkrystallisiert, strohgelbe Nadelchen, F. 119,5–120°, erhält. Aus der alkal. Lsg. fällt man mit verd. HCl einen citronengelben Nd., aus dessen Lsg. in w. konz. H_2SO_4 durch Eiswasser und verd. NaOH eine dicke, gelbe Fällung entsteht, aus W., A. und Lg. umkrystallisiert goldgelbe, glänzende Nadeln, F. 239 bis 240°, *o*-Nitromonodithylaminobenzoesäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NO}_2$. Mit Zn und HCl reduziert und mit FeCl_3 versetzt, gibt dessen Lsg. eine dunkelrote Fällung, NaNO_2 erzeugt tief dunkelrote Färbung und scheidet rote Flocken ab. Mit konz. H_2SO_4 entsteht ein in W. leicht dissoziiertes, farbloses Sulfat. Die oben von der *o*-Nitromonodithylaminobenzoesäure abfiltrierte Lsg. liefert, angesäuert und mit NaNO_2 versetzt, das Nitrosamin der *p*-Monodithylaminobenzoesäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_5]$, glänzende, strohgelbe Nadelchen, F. 193–194° unter Dunkelfärbung und Kontraktion. Die Mutterlauge des ersten gelben Nd., F. ca. 120°, gibt mit Kaliumacetat einen gelbbraunen Nd., F. 100°, der beim Verrühren mit Natronlauge zum Teil in Lsg. geht. Beim Neutralisieren der alkal. Lsg. unter Eiskühlung mit HCl erhält man, aus Lg. krystallisiert, rötlichgelbe, glänzende, bis 1 cm lange Nadeln, F. 117°, *o*-Nitrodithylaminobenzoesäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{NO}_2$, die, mit Zn und HCl reduziert und mit FeCl_3 versetzt, eine tief dunkelrote Färbung, aber auch mit NaNO_2 rote Färbung gibt. Der in NaOH unl. Teil, aus Lg. schwefelgelbe, monokline Nadeln, F. 77–78°, ist *p*-Nitrodithylamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4293–4300. 29/12. [15/11.] 1906. Zürich. Analyt.-chem. Lab. des eidgenössischen Polytechnikums.)

LEIMBACH.

Eug. Bamberger, *Über ein neues Reduktionsprodukt des o-Nitrobenzaldehyds*. (X. Mitteilung: Über Anthranil.) (Cf. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2339; C. 1906. II. 513.) In die bisher bekannten Reduktionsstufen *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd, bzw. dessen Anhydrid Anthranil, *o*-Aminobenzaldehyd u. *o*-Aminobenzylalkohol ist eine neue Verb., $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$, einzuschalten, die Vf. vorläufig *Agnotobenzaldehyd* nennt. Für die Konstitution kommen die Formeln I. und II. in Betracht.



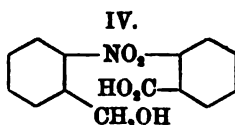
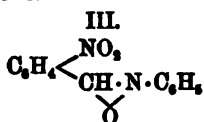
Die Verb. I., ein aldolähnliches Additionsprod. von Nitro- und Hydroxylaminobenzaldehyd, sollte sich indes leicht zu einem N-Aldoximäther anhydrieren lassen, was bei Agnotobenzaldehyd nicht der Fall ist. Sterische Gründe für die Nichtanhydrierbarkeit liegen nicht vor, der *o*-Nitrobenzaldehyd mit Phenylhydroxylamin das normale *Kondensationsprod.* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (III.) liefert; citronengelbe Nadeln,

F. 93,5°; ll. in h., wl. in k. Bzl. u. A.; unl. in Alkalien. — Für Formel II. spricht das Verhalten des Agnotobenzaldehyds gegen NaOH (s. u.); ein direkter Konstitutionsbeweis ließ sich infolge der leichten Zersetzlichkeit in o-Nitrobenzaldehyd und Anthranil nicht erbringen.

Experimenteller Teil (bearbeitet mit E. W. Remmert). Die Darst. von Agnotobenzaldehyd gelingt bei Ggw. von Äther, der die Verb. der Reaktionsf. entzieht und vor Weiterreduktion schützt. Man schüttelt 25 g o-Nitrobenzaldehyd, 500 ccm Ä. und eine Lag. von 15 g NH_4Cl in 300 g W. und setzt 37,5 g Zinkstaub in einem derartigen Tempo zu, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Die Verb. bildet glasglänzende, weiße Nadeln (aus Äther), F. 98,5–99° nach vorheriger Sinterung; ll. in k. Aceton und h. A. unter Zers.; wl. in W., Ä., k. A., Chlf., swl. in PAc. Beim Aufbewahren verflüssigt sich Agnotobenzaldehyd unter B. von o-Nitrobenzaldehyd, Anthranil und W.; mit h. W. oder verd. H_2SO_4 bei Zimmer-temperatur entsteht o-Nitrobenzaldehyd u. Anthranil, mit Al-Amalgam in wss. Ä. Anthranil u. o-Aminobenzylalkohol. Mit Phenylhydrazin erfolgt ebenfalls Spaltung; es entsteht die aus Anthranil erhältliche Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ (EINHORN, BÜHLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1343) und o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon.

Eingehend untersuchte Vf. die Einw. von k. NaOH; hierbei entstehen o,o'-Asoxybenzaldehyd, o-Carboxyphenylasoy-o'-benzylalkohol, o-Nitrobenzaldehyd und dessen Umwandlungsprodd. o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoesäure; ferner erhält man geringe Mengen o-Aminobenzaldehyd, Harz u. unter Umständen o,o'-Asobenzoesäure. Zunächst löst sich der Agnotobenzaldehyd in k. NaOH unter Orangefärbung (Salzbildung) auf; die Farbe verblaßt dann rasch unter Zers. — o,o'-Asoxybenzaldehyd, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{N}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO})_2$, goldgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 118,5–119°; all. in h. Aceton, Bzl. und h. Chlf., ll. in sd. A., swl. in h. W. und Ä., wl. in k. A., Ä., Bzl., swl. in k. W. Durch Einw. von Licht auf eine Lag. in Aceton entsteht wahrscheinlich das Lacton der Indasolylbenzoesäure. — Biphenylhydrazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, hellorange Nadeln (aus sd. A.), F. 185,5–186°; all. in sd. A., ll. in sd., all. in k. Bzl. — Dioxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, schwach strohgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 211°. — Durch Oxydation des o,o'-Asoxybenzaldehyds mit CrO_3 in Eg. erhält man unter Umlagerung o,o'-Asobenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; orangerote Nadeln (aus A.), F. 245–245,5°.

Der o-Carboxyphenylasoy-o'-benzylalkohol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (IV.), bildet fast farblose, stark lichtbrechende Prismen, F. 160–161°; die Legg. sind schwach citronengelb; wl. in sd., swl. in k. W.; wl. in Ä. und Chlf.; ll. in k. Aceton, all. in sd. A., all. in k. A. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, seidenglänzende Nadeln aus sd. W. — $\frac{1}{2} \text{Cu} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, bläulichgrüner Krystallniederschlag. — $\frac{1}{2} \text{Pb} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, schwach gelblicher, krystallinischer Nd. — Durch Oxydation von IV. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 entsteht o-Carboxyphenylasoy-o'-benzaldehyd (V.), bzw. o,o'-Asoxybenzoesäure. Der Aldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ (V.) bildet goldgelbe Nadelchen (aus h. Eg. oder W.), F. 179–180° unter



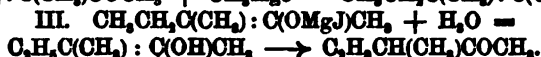
Aufschäumen; fast unl. in k., wl. in sd. W.; ll. in k., all. in sd. Ä.; all. in k., all. in sd. Eg.; swl. in k., wl. in sd. Xylol. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_4$, orangefarbene, bronzeglänzende, grüngoldene schimmernde Blättchen, F. 156° nach vorheriger Sinterung; ll. in k. A., swl. in k., all. in sd. Bzl. — Na-Salz; goldgelbe, bronzeglänzende Blättchen. — o,o'-Asoxybenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 250,5–251°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4252–76. 29/12. [14/11.] 1906. Zürich. Analyt. Lab. des Polytechn.)

BLOCH.

E. P. Kohler, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. X. Reaktionen mit α -Methylsimsäure*. BLAISE u. COURTOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 370; C. 1906. I. 726) haben die Rk. zwischen GRIGNARDs Reagens u. Methylacrylsäure studiert u. erhielten Resultate, die sie auf eine direkte Anlagerung des Reagens an die doppelte Bindung zurückführten. Mit Methylmagnesiumjodid wurden neben dem erwarteten tertiären Alkohol wechselnde Mengen eines gesättigten Ketons erhalten, dessen B. dem folgenden Schema entsprechend erfolgen soll:



Die Autoren bringen keine Belege für eine solche Interpretation der Rk. Die im folgenden wiedergegebenen Resultate, die Vf. beim α -Methylsimsäuremethylester erhielt, lassen es wahrscheinlicher erscheinen, daß auch bei der Rk. zwischen Methylacrylsäureester und CH_3MgJ die B. des gesättigten Ketons auf einer 1,4-Addition beruht, und daß der Reaktionsverlauf den folgenden Gleichungen entspricht:



Die erste Rk. zwischen α -Methylsimsäuremethylester u. einer organischen Mg-Verb. besteht stets im Ersatz der Methoxylgruppe durch einen KW-stoffrest unter B. eines ungesättigten Ketons. Wie früher geseigt worden ist, wird diese Substitutionsrk. durch die Natur der in α -Stellung befindlichen Gruppe stark beeinflusst. Der Einfluß von α -Methyl ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Ester	Mg-Verb.	Prod. gebildet durch Ersatz von OR	Prod. gebildet durch 1,4-Addition
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	96 %	4 %
	CH_3MgJ	100 "	0 "
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCOOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	50 "	50 "
	CH_3MgJ	100 "	0 "
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CBrCOOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	30 "	70 "
	CH_3MgJ	100 "	0 "
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	0 "	100 "
	CH_3MgJ	100 "	Spuren
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{C}(\text{ON})\text{COOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	0 "	100 %
"	CH_3MgJ	0 "	100 "

Ist überschüssiges Reagens zugegen, so reagiert das ungesättigte Keton sofort mit einem zweiten Mol. und bildet entweder das Mg-Derivat eines tertiären Alkohols durch Addition an das Carbonyl oder das Derivat eines ungesättigten Alkohols durch 1,4-Addition, wie bei der obigen Gleichung II. Den sichersten Beweis für 1,4-Addition bietet die B. eines Peroxyds aus der durch eishaltige S. zers. äth. Lsg. des Mg-Derivats beim Verdunsten in einem Strome feuchter Luft oder Sauerstoff. In der letzten Abhandlung (Amer. Chem. J. 36. 177; C. 1906. II. 1058) hat Vf. geseigt, daß dieses Verhalten für ungesättigte Alkohole charakteristisch ist, die durch 1,4-Addition aus Ketonen entstanden sind. Durch eine Reihe von Verss. wurde festgestellt, wie weit die Peroxydbildung zum Nachweis von 1,4-Addition benutzt werden kann. Alle untersuchten Lsgg. wurden durch Zers. von Mg-Verbb. erhalten, von denen bekannt war, daß sie 1,4-Additionsprodd. ungesättigter Ester oder Ketone seien. Von den folgenden Verbb. gaben $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH} : \text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$,

$C_6H_5CH(CH_2)CH:C(OH)C_6H_5$, $(C_6H_5)_2CHCBr:C(OH)C_6H_5$, $(C_6H_5)_2CHCH:C(OH)OC_6H_5$, $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C(OH)OCH_3$, $C_6H_5CH(C_6H_5)C(C_6H_5):C(OH)OCH_3$ u. $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C:NH$ kein Peroxyd, dagegen geben $(C_6H_5)_2CHC(CH_3):C(OH)C_6H_5$ 95%, $C_6H_5CH(CH_2)C(CH_3):C(OH)C_6H_5$ 92%, $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C(OH)C_6H_5$ und $C_6H_5CH(C_6H_5)C(C_6H_5):C(OH)C_6H_5$ je 96% Peroxyd. Peroxyde werden demnach nur aus Ketonen erhalten, die einen KW-stoffrest in α -Stellung haben. In allen anderen Fällen lagert sich die Enolform so schnell in die gesättigte Verb. um, daß die letztere sich aus der Lsg. ausscheidet, bevor das Mg-Derivat vollkommen zers. ist.

Experimentelles. *α -Methylzimtsäure* wurde nach der PERKINschen Rk. aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid u. Natriumpropionat dargestellt. Bei Neutralisation des Reaktionsprod. mit überschüssigem Natriumcarbonat u. Krystallisation der Salze aus Sodalg. wurden 2 Na-Salze erhalten, die den beiden von RAIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3397) und DAIN (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 29. 607; C. 98. I. 674) beschriebenen Säuren entsprechen. Aus dem schwerer l. Salze wurde die höher schm. S. (Nadeln, aus Lg., F. 81°), aus dem leichter l. Salze hauptsächlich die niedriger schm. (Platten, aus Lg., F. 74°) erhalten. Es ist verhältnismäßig leicht, auf diese Weise die isomeren Säuren darzustellen, doch gelang es nicht, die entsprechenden Methylester zu erhalten. Alle Methoden lieferten aus beiden Säuren denselben Ester. — Wird Phenylmagnesiumbromid sehr langsam einer äth. Lsg. der äquivalenten Menge α -Methylzimtsäuremethylester zugefügt und das Mg-Derivat in der üblichen Weise behandelt, so wird als Hauptprod. der Rk. *Benzalpropiophenon* und in geringer Menge *Diphenylpropiophenon* (F. 102°) erhalten. Daraus geht hervor, daß die erste Rk. in dem Ersatz der Methoxylgruppe besteht. Wird die Rk. in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, so vereinigt sich das zuerst gebildete ungesättigte Keton sofort mit einem zweiten Mol. C_6H_5MgBr , u. als einziges Prod. wird *Diphenylbutyrophenon* gebildet. Daß letzteres das Prod. einer 1,4-Addition ist, geht daraus hervor, daß bei Einw. von etwas mehr als der äquimol. Menge C_6H_5COCl auf das Mg-Zwischenprod. *Triphenylmethylpropenylbenzoat*, $(C_6H_5)_2CHC(CH_3):C(C_6H_5)OCOC_6H_5$, gebildet wird. Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 122°, ll. in Aceton, Chlf., l. in sd. A., Ä., swl. in Lg. Wird durch k. alkoh. KOH leicht zu Benzoesäure u. Diphenylbutyrophenon verseift. — Das Mg-Derivat des Triphenylmethylpropenols reagiert leicht mit einem Mol. Brom unter B. von *α -Bromphenylbutyrophenon*, $(C_6H_5)_2CHBr(CH_2)COC_6H_5$, große, glänzende Tafeln (aus Ä. + Lg.), F. 93°, ll. in Chlf., l. in A., Ä., wl. in Lg. Entsteht in geringerer Ausbeute und unreiner Form, wenn eine Lsg. der ber. Mengen Diphenylbutyrophenon und Brom auf dem Wasserbade erwärmt wird. Wird durch konz. alkoh. KOH tiefgreifend zersetzt. — *Triphenylmethylpropenolperoxyd*, $(C_6H_5)_2CHCO(OH_2)CO(OH)C_6H_5$, wird ge-

bildet, wenn das Mg-Derivat aus C_6H_5MgBr u. Benzalpropiophenon oder Methylzimtsäuremethylester mit eisaltiger HCl zers. u. die äth. Lsg. im Luftstrome verdunstet wird. Farblose Nadeln (aus absol. Ä. + Lg.), F. 127°, ll. in allen organ. Lösungsmitteln, außer Lg. Aus den beim Erhitzen entstehenden Zersetzungsprod. wurden Benzoesäuren u. *Tetraphenyläthan* (flache Nadeln, aus Chlf., F. 208–210°) isoliert. Eine ähnliche Zers. findet statt beim Erwärmen mit konz. alkoh. KOH. Bei vorsichtigem Zusatz des Peroxyds zu k. verd. KOH wird dagegen *α -Oxydiphenylbutyrophenon*, $(C_6H_5)_2CHC(CH_3)(OH)COC_6H_5$, gebildet. Farblose Platten (aus Aceton + A.), F. 188°, ll. in Chlf., l. in Aceton, swl. in A., Ä. Entsteht auch aus α -Bromdiphenylbutyrophenon, wenn eine gekühlte Lsg. desselben vorsichtig mit kleinen Mengen verd. wss. KOH versetzt wird. Gibt beim Erhitzen Tetraphenyläthan, Benzoesäure und fl. KW-stoffe. KOH, Hydroxylamin, Essigsäureanhydrid, Eg. bewirken im wesentlichen dieselbe Zers., doch wird an Stelle von Tetraphenyläthan Diphenylmethan als Hauptprod. erhalten.

Wirkt Methylmagnesiumjodid auf α -Methylzimtsäureester ein, so treten immer 2 Mol. mit 1 Mol. des Esters in Reaktion, auch wenn die Mg-Verb. in über-schüssigen Ester gebracht wird. Als Reaktionsprod. wird ein Öl erhalten, das beim Erhitzen unter vermindertem Druck bei ca. 150° W. abspaltet u. in *Phenyl-dimethyl-butadien*, $C_{13}H_{14}$ (Kp.₇₆₀ 165°) übergeht. Die B. dieses KW-stoffes erfolgt ent-sprechend der Gleichung:



(Amer. Chem. J. 36. 529—38. Dez. [Juni.] 1906. BRYN MAWR Coll., Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Maurice Brachin, *Einwirkung der Organomagnesiumderivate auf die Acetylen-aldehyde und -ketone. Acetylenalkohole*. Die Acetylenaldehyde, $R \cdot C \equiv C \cdot CHO$, und Acetylenketone, $R \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot R'$, verhalten sich den Organomagnesiumverbb. gegen-über wie gesättigte Verbb. und bilden mit ihnen sekundäre und tertiäre Acetylen-alkohole, $R \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot R'$, bzw. $R \cdot C \equiv C \cdot CR''(OH) \cdot R'$, von denen die letzteren häufig unter Verlust von H_2O in Acetylenäthylen-KW-stoffe übergehen. Studiert wurden der Phenylpropiol- und Amylpropiolaldehyd, das Propionyl- und Butyryl-phenylacetylen einerseits und das Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Phenyl-magnesiumbromid, bzw. -jodid andererseits.

Kondensation der Acetylenaldehyde mit den Organomagnesium-verbb. Bei der Darst. der Acetylenaldehyde nach dem Verf. von MOUREU und und DELANGE verwandte Vf. pulverisiertes Natrium, welches in folgender Weise erhalten wird. Man schm. das Metall unter einer Schicht von Vaselineöl, schüttelt die M., bis die Temperatur beträchtlich unter den F. des Metalles gefallen ist, und reibt das Pulver durch ein Kupferdrahtnetz; vor dem Gebrauch wird die Fett-schicht durch Waschen mit Ä. entfernt. Zur Darst. des *Phenylpropiolaldehyds* be-reitet man aus 4,60 g Na-Pulver, 100 ccm Ä. u. 22 g Phenylacetylen die Na-Verb. des letzteren, kühlt die M. auf -5° ab, setzt in kleinen Portionen 20 g ebenfalls abgekühlten Äthylformiat hinzu, läßt nach beendigter Rk. 13 g Eg. einfließen u. gießt die M. darauf in k. W. Ausbeute 70%, des angewandten KW-stoffes. Ver-setzt man eine aus 2,40 g Mg, 25 ccm Ä. und 18 g CH_3J bereitete, auf -5° abge-kühlte CH_3MgJ -Lsg. allmählich mit einer 0° k. Lsg. von 13 g Phenylpropiolaldehyd in 50 ccm Ä. derart, daß die Temperatur $+10^\circ$ niemals übersteigt, gießt nach be-endigter Rk. die Fl. von der krystallinisch abgetrennten Verb. $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(CH_3) \cdot OMgJ + C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ ab und zers. letztere mit k. W. unter Zusatz von 5 ccm Eg., so erhält man 7,5 g *Phenyl-1-buten-1-ol-3* (*Acetaldehydphenylacetylen*), $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot CH_3$, kaum gefärbtes, nahezu geruchloses Öl, Kp.₁₈ 132—134°, D₄²⁰ 1,0449, D_{15,6}²⁰ 1,0363, n_D^{15,6} = 1,573 05. Das Phenylbutinol reagiert mit $HgCl_2$ in alkoh. Lsg. unter B. einer Verb. $C_{10}H_8OClHg$, schwach gelbliche, prismatische Nadeln, F. 111° (MAQUENNEscher Block), l. in Ä., Holzgeist, Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAa., fast unl. in W., der wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(OHgCl) \cdot CH_3$ zukommt, da sie bei der Hydrolyse anscheinend das Phenylbutinol regeneriert. — Aus Phenylpropiolaldehyd und C_6H_5MgBr entsteht in analoger Weise *Phenyl-1-pentin-1-ol-3*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, schwach gelbliche Fl., Kp.₁₈ 141—143°, D₄²⁰ 1,0298, D_{15,6}²⁰ 1,0138, n_D^{15,6} = 1,5633, aus Phenylpropiolaldehyd und C_6H_5MgJ bei -15° *Phenyl-1-hexin-1-ol-3*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, ambrafarbene Fl., Kp.₁₈ 149 bis 152°, D₄²⁰ 1,0180, zers. sich mit der Zeit von selbst, verwandelt sich bei weiterem Erhitzen plötzlich in eine feste, teerige M. Phenylpropiolaldehyd und Isobutyl-magnesiumbromid liefern in gleicher Weise, aber ohne Abscheidung einer krystalli-nischen Additionsverb. bei -6° *Phenyl-1-dimethyl-5-pentin-1-ol-3*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, kaum gefärbte Fl. von schwachem Geruch, Kp.₁₈ 149—151°, D₄²⁰ 1,0148, während Phenylpropiolaldehyd und C_6H_5MgBr bei -5° zunächst eine

krystallinische Additionsverb. $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(C_6H_5) \cdot OMgBr + C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ bilden, deren Zers. *Diphenyl-1,3-propinol* (*Bensaldehyddiphenylacetylen*), $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, farblose Fl., Kp_{15} 208,5—209,5° (korr.), D_4^{20} 1,1127, D_4^{15} 1,0984, $n_D^{15} = 1,6173$, liefert. — Die Darst. sekundärer Acetylenalkohole aus Amylpropionaldehyd und den Organomagnesiumderivaten gelang nicht.

Kondensation der Acetylenketone mit den Organomagnesiumverbh. Zur Darst. des Propionyl- und Butyrylphenylacetyls aus Phenylacetylnatrium und Propionyl-, bezw. Butyrylchlorid wurde ebenfalls mit Vorteil pulverisiertes Na (s. o.) benutzt. Aus Propionylphenylacetylen und CH_3MgJ entsteht zunächst die Additionsverb. $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(CH_3)(OMgJ) \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, die bei der Zers. den tertiären Alkohol $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ liefert, welcher bei der Dest. unter Verlust von H_2O in *Butylenphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C : (CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$, nahezu farblose, stark lichtbrechende, bewegliche Fl. von aromatischem, an Rosengeranium erinnerndem Geruch, Kp_{15} 113—115°, D_4^{20} 0,9452, D_4^{15} 0,93, $n_D^{15} = 1,5828$, übergeht. — Aus Butyrylphenylacetylen und C_2H_5MgBr entsteht bei -7° in analoger Weise, aber ohne Abscheidung eines krystallinischen Additionsprod. *Äthylpropylphenylacetylenearbinol*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(OH) \cdot (C_2H_5)(C_3H_7)$, Kp_{15} 155—157°, D_4^{20} 0,9885. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1163—79. 5/12. 1906.)

DÜSTERBERG.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Kondensation der Acetylenitrile mit den Aminen. Allgemeine Methode zur Synthese der β -substituierten, β -aminosubstituierten Acrylsäurenitrile*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. O. 1906. II. 1842.) Nachzutragen ist folgendes: Benzylaminpikrat, citronengelbe, kubische Krystalle, F. 194°. — Das bei der Einw. von Anilin auf Phenylpropionalsäurenitril entstehende β -Phenyl- β -phenylaminoacrylsäurenitril (β -Phenylaminosimsäurenitril), $C_6H_5 \cdot C(NHC_6H_5) : CH \cdot CN$, scheint aus einem Gemisch zweier Isomere zu bestehen, da der F. je nach den Versuchsbedingungen zwischen 125 und 136° schwankte. — β -Phenyl- β -piperidylacrylsäurenitril (β -Piperidylsimsäurenitril), $C_6H_5 \cdot C(NC_4H_9) : CH \cdot CN$, Kp_{15} 218—220° (korr.). Piperidinpikrat, gelbe Nadeln, F. 149° unter Zers. — β -Amyl- β -piperidylacrylsäurenitril, $C_6H_{11} \cdot C(NC_4H_9) : CH \cdot CN$, Kp_{15} 206—206°, stühes, schwach gelbliches Öl, welches bei -23° noch nicht fest wird. — β -Hexyl- β -piperidylacrylsäurenitril, $C_6H_{13} \cdot C(NC_4H_9) : CH \cdot CN$, Kp_{17} 218—222°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1179—89. 5/12. 1906.)

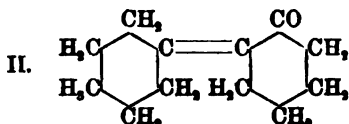
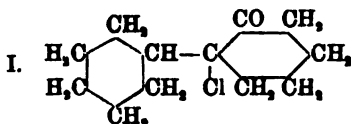
DÜSTERBERG.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Über die Kondensationsprodukte der Acetylenester mit den Aminen. Neue allgemeine Methode zur Überführung der Acetylenester in die β -Ketonsäureester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 25.) Nachzutragen ist folgendes: β -Phenyl- β -piperidylacrylsäureäthylester (β -Piperidylaminosimsäureäthylester), $C_6H_5 \cdot C(NC_4H_9) : CH \cdot COOC_2H_5$, Kp_{15} 213—216°. — Benzylaminoxalat, F. 174—176°. — β -Hexyl- β -diäthylaminoacrylsäureäthylester, $C_6H_{13} \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot COOC_2H_5$, Kp_{15} 190—200°. — Der aus Benzylamin und Hexylpropionalsäureäthylester entstehende β -Hexyl- β -benzylaminoacrylsäureäthylester, $C_6H_{13} \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, zers. sich bei der Dest. zum größten Teil und war nicht krystallisiert zu erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1190—95. 5/12. 1906.)

DÜSTERBERG.

O. Wallach, *Über Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon*. (Mitbearbeitet von A. Wacker und H. Mallison.) Leitet man HCl-Gas in reines Cyclohexanon ein, so erstarrt das Prod. bei niedriger Temperatur sofort (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 346. 250; C. 1906. II. 338) zu der bei 41—43° schm., krystallisierten Verb. $C_{12}H_{18}OCl$ (I.), aus welcher durch HCl-Entziehung das schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2965; C. 97. I. 320) von WALLACH beschriebene Cyclohexan-3-

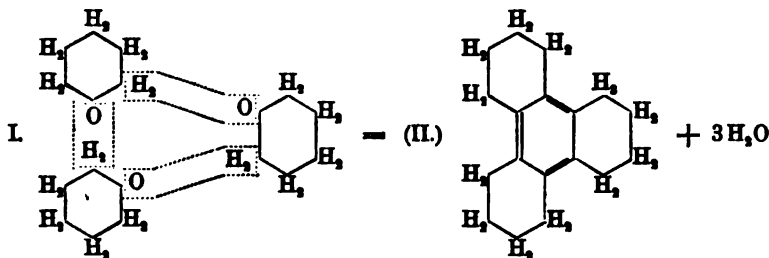
cyclohexanon (II.) hervorgeht. — Durch erschöpfende Reduktion erhält man aus



dem ungesättigten Keton *Cyclohexyl-2-hexanol*, $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11} \cdot OH$; F. 30–31°; Kp. 265–270°. — Beim Erhitzen mit HJ liefert dieser gesättigte Alkohol das perhydrierte Diphenyl oder *Dicyclohexyl*, $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$; Kp. 227°; D. 0,869; $n_D = 1,4766$. Den gleichen KW-stoff haben KURSANOW (C. 1903. I. 1278), sowie BOESCHE und LANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2769; C. 1905. II. 1092) bereits auf anderem Wege dargestellt. — *Benzal-2-cyclohexanon*, $C_6H_5 \cdot (O \backslash : CH \cdot C_6H_{11})$. F. 53°; II. in A.; sd. im Vakuum bei etwa 180°; vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einem in Nadeln krystallisierenden, bei 104° schm. Prod. — Das im Vakuum bei 280° sd. *Dibenzalcyclohexanon* wird erst bei 116–118° fl. und ist in A. wl. — Aus den Benzalderivaten sollen nach den von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1596. 2960; C. 96. II. 246; 97. I. 320) schon bei dem 1,3-Methyleyclohexanon erprobten Verff. das Benzylhexahydrophenol, Benzylhexahydroanilin u. das Hexahydrofluoren gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 70–71. 26/1. 1907. [15/12. 1906.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

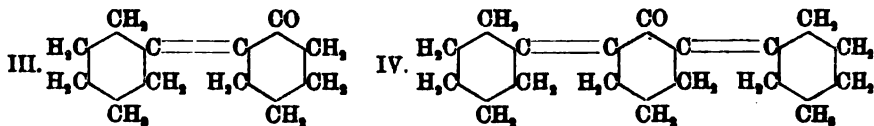
C. Mannich, *Über die Kondensation des Cyclohexanons*. Analog wie das Aceton läßt sich auch das *Cyclohexanon* (I) durch wasserentziehende Mittel in Verb. von komplizierterer Struktur überführen. Die der P. des Mesityloxyds entsprechende Reaktion. $2C_6H_{10}O - H_2O = C_{12}H_{18}O$ ist bereits von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2965; C. 97. I. 320), und zwar zunächst mit $NaOC_6H_5$, neuerdings (vergl. das voransteh. Ref.) auch mit HCl-Gas realisiert worden; die Darst. eines Ketons $C_{12}H_{18}O$, das analog dem Phoron durch Entziehung von 2 Mol. H_2O aus 3 Mol. des ursprünglichen Ketons gewonnen wird, ist ebenfalls gelungen (vgl. weiter unten); schließlich hat sich dann noch die mit der Mesitylensynthese in Parallele zu stellende Abspaltung von 3 Mol. H_2O aus 3 Mol. *Cyclohexanon* erreichen lassen, die im Sinne des Schemas:



zu dem *Dodekahydrotriphenylen* (II) führt. Zur Darst. dieses aus 3 hydrierten und 1 nicht hydrierten Benzolkern zusammengesetzten KW-stoffes mischt man 250 g Methylalkohol mit 100 g konz. H_2SO_4 , gibt 100 g über die Bisulfitverb. gereinigtes *Cyclohexanon* (das käufliche Präparat ist wegen seines Gehaltes an *Cyclohexanol* hierfür nicht brauchbar) hinzu und kocht 10–12 Stdn. Aus der braunen, grün fluoreszierenden Fl. scheidet sich dann ein dickes, mit Krystallen durchsetztes Öl ab; letztere (6 g) vermehren sich noch etwas, wenn man das Öl im gleichen Vol.

A. aufnimmt und mit der 3–4fachen Menge Ä. verd. — Bei Anwendung gleichstarker Äthylalkoh. H_2SO_4 ist die Ausbeute geringer, und mit wss. H_2SO_4 erhält man überhaupt keine krystallinische Ausscheidung. — Das Dodekahydrotriphenylen fällt aus Bzl. in derben Säulen aus; F. 232–233°; in einer CO_2 - oder H-Atmosphäre unzers. sublimierbar; swl. in k. A.; wurde bei einem Vers., nach der Methode von SABATIER u. SENDERENS auch an den noch nicht hydrierten vierten Benzolkern Wasserstoff ansulagern, vollständig in gasförmige Prodd. übergeführt. — Beim Übergießen mit rauchender HNO_3 trat eine heftige Rk. ein: als Vf. nach deren Aufhören das Gemisch im Rohr $\frac{1}{2}$ Stde. auf 180° und dann noch 6 Stdn. auf 150° erhitzte, wurden die 3 hydrierten Kerne zu Carboxylgruppen verbrannt, und es entstand *Mellitsäure*, $C_6(COOH)_3$. Die für diese Benzolhexacarbonsäure charakteristische „*Euchronrk.*“ führt man am besten wie folgt aus: 0,05 g des NH_4 -Salzes der S. werden 2 Stdn. auf 160° erhitzt, wobei H_2O und NH_3 entweichen; dann wird das gelbliche Prod. einige Zeit mit W. von 30–40° geschüttelt. Ein Tropfen des Filtrats, auf ein Stückchen Zink gebracht, ruft zunächst eine schön blaue Färbung, später einen fest am Metall haftenden blauen Nd. hervor; beim Betupfen mit NH_3 geht die blaue Färbung in ein wenig beständiges Purpurrot über.

Die bei der Kondensation des Cyclohexanons mit methylalkoh. H_2SO_4 auftretenden öligen Prodd. gaben beim Fraktionieren unter ca. 15 mm Druck kleine Mengen unveränderten Ketons, dann bei 143–144° beträchtliche Quantitäten Keton $C_{12}H_{20}O$; bei 214–217° folgte diesem das Keton $C_{18}H_{30}O$, u. bei 280–310° gingen wiederum erhebliche Mengen von öligen Prodd. über, die beim Erkalten zu einem klaren gelben Harz erstarrten. — Das Keton $C_{12}H_{20}O$ ist identisch mit WALLACHS *Cyclohexen-2-cyclohexanon* (III); das mit Wasserdämpfen schwer flüchtige, nur schwach riechende Öl bildet in alkal. Fl. ein gut krystallisierendes *Oxim*, $C_{12}H_{19}ON$, das bei 144° sintert und bei 156° völlig fl. geworden ist; bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur sinkt — wohl infolge von Zers. oder Umlagerung — der F. immer tiefer. — Das *Semicarbason*, $C_{12}H_{21}ON_2$, schm. bei 175–177° — Das Keton, $C_{18}H_{30}O$, ein dickes, gelbes Öl, stellt das *Biscyclohexen-2,6-cyclohexanon* (IV) dar; *Oxim* oder *Semicarbason* konnten (wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung) nicht gewonnen werden; dagegen ließ sich der Ketoncharakter der Verb. durch Bereitung des krystallisierten *Aminoguanidinderivats* beweisen, dessen Pikrat, $C_{18}H_{32} : N \cdot NH \cdot C(: NH) \cdot NH_2$, $C_6H_5O_2N_3$, gelbe, gegen 203° unter Zers. schm. Blättchen bildet. — Das von WALLACH unter Anwendung von Natriumäthylat aus dem Cyclohexanon erhaltene Keton $C_{18}H_{30}O$ ist mit der Verb. IV. nicht identisch; die Verhältnisse liegen beim

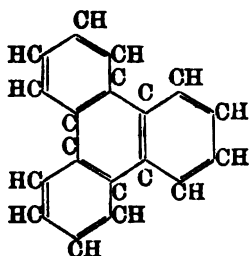


Cyclohexanon demnach anscheinend ebenso wie beim Aceton, aus welchem man durch saure Kondensationsmittel das Phoron, durch alkalische Agenzien dagegen das Isophoron erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 153–58. 26/1. 1907. [13/12. 1906.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

C. Mannich, *Über Triphenylen*. Durch Abspaltung von 12 Atomen Wasserstoff aus dem im voranstehenden Ref. beschriebenen *Dodekahydrotriphenylen* ist Vf. zu einem KW-stoff $C_{18}H_{12}$ gelangt, der sich mit dem von SCHMIDT u. SCHULTZ (LIEBIGS Ann. 203. 135) aus Benzol bei hohen Temperaturen erhaltenen „Tri-

phenylen“ der nebenstehenden Formel als identisch erwiesen hat. Die Konstitution



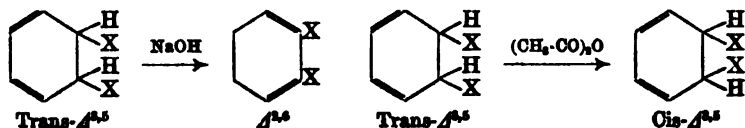
auch dieses, durch Zusammenschluß von 4 Sechseringen entstehenden, rein aromatischen KW-stoffs, der das nächsthöhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphthalin, Phenanthren ist, konnte durch Abbau zur Mellitsäure sichergestellt werden. — Die Ablösung der 12 H-Atome gelang durch Dest. über erhitzten Zinkstaub, weit besser jedoch durch Überleiten über auf 475° erwärmtes Kupfer im CO₂-Strom; hierbei setzte sich fast die berechnete Menge des Triphenylens im kälteren Teil des Rohres als krystallinisches Sublimat ab; Nadeln

aus Bzl.; F. 198—198,5°; unzers. sublimierbar; ll. in Chlf., Bzl.; sl. in A., Eg.; die Lsgg. fluorescieren schwach bläulich; vereinigt sich mit Pikrinsäure zu gelben Nadeln einer Doppelverb., aus welcher man es durch Kochen mit verd. NaOH zurückgewinnen kann. — Während bei dem Eintritt mehrerer Substituenten in den Kern des Triphenylens eine große Zahl von Isomeren zu erwarten ist, können die Monosubstitutionsprodd. infolge der Gleichwertigkeit von je 6 H-Atomen nur in zwei Isomeren auftreten; man unterscheidet diese Substitutionsprodd. am besten wie beim Naphthalin als α - u. β -Verb. — Die Oxydation des Triphenylens mit CrO₃ in Eg. führte zu einer aus viel Eg. oder sd. Nitrobenzol in gelbbraunen, oberhalb 300° schm. Krystallen ausfallenden Substanz, die ein Gemisch des zu erwartenden Monochinons, C₁₈H₈O₄, mit einem Dichinon, C₁₆H₆O₄, zu sein scheint. — Bei der Nitrierung des Triphenylens mit rauchender HNO₃ erhält man ein Gemenge von Nitrokörpern, aus welchem eine Trinitroverb., C₁₈H₃O₆N₃, in reiner Form isoliert werden konnte. Gelbe, sehr dünne Nadeln aus etwa 100 Tln. sd. Nitrobenzol, die sich gegen 335° bräunen, ohne zu schm. — Der Abbau des Triphenylens zur Mellitsäure durch Erhitzen mit starker HNO₃ vollzieht sich weit weniger glatt, als bei der Dodekahydroverb., da sich zunächst Gemische von Nitroverb. bilden, die dann erst durch 7-stünd. Erhitzen auf 180° weiter abgebaut werden, wobei aber gleichzeitig ein erheblicher Teil des Materials völlig verbrennt.

Bei seiner Wiederholung der Arbeit von SCHMIDT und SCHULTZ leitete Vf. Bensoldämpfe so lange durch ein glühendes Rohr, bis sich 800 g fester Prodd. angesammelt hatten; diese lieferten bei der Fraktionierung hauptsächlich Diphenyl; in den hochsd. Anteilen fanden sich *m*- und *p*-Diphenylbenzol, und aus den Mutterlaugen krystallisierten nur kleine Quantitäten Triphenylen aus, das in die Pikrinsäureverb. übergeführt und schließlich durch Sublimation völlig gereinigt wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 159—65. 26/1. 1907. [13/12. 1906.] Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.)

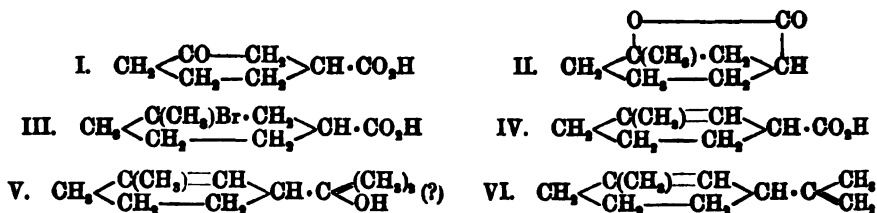
STELZNER.

Allen Neville, *Optisch-aktive Dihydrophthalsäure*. Wenn man das saure Strychninsalz der *Trans*- $\Delta^{4,5}$ -dihydrophthalsäure fraktioniert aus A. krystallisiert, wird die S. in die *d*- und *l*-Isomeren zerlegt. Diese beiden aktiven SS. gehen beim Erhitzen mit NaOH in die $\Delta^{4,5}$ -S. und mit Essigsäureanhydrid in die *Cis*- $\Delta^{4,5}$ -S. über. Da diese beiden Formeln kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, verschwindet bei diesen Umsetzungen die optische Aktivität:



Trans-Δ¹²-dihydrophthal säure wurde nach der Methode von BAEYER (LIEBIGS Ann. 269. 145) dargestellt. Krystalle aus sd. W. F. 210°. Aus dieser S. wurde mit einem Mol. Strychnin in sd. A. das saure l-Strychninsalz, C₂₂H₂₀O₈N₂, dargestellt. Rosetten kurzer Nadeln. F. über 280°; ll. in Chlf., wl. in A., unl. in W. und Ä. [α]_D = -11,83° (0,4902 g in 20 ccm Chlf.). Durch 6-maliges Umkrystallisieren aus A. erhält man daraus das saure l-Strychnin der l-*Trans-Δ¹²-dihydrophthal säure*, F. über 272° unter Zers., von ungefähr gleicher Löslichkeit. Die Drehung des reinen Salzes ist merkwürdigerweise ungefähr gleich Null, obgleich beide Komponenten stark linksdrehend sind. Die hieraus dargestellte freie l-S. C₈H₆O₄ krystallisiert aus W. in kurzen Nadeln. F. 122°; ll. in Ä. und Chlf., unl. in W. [α]_D = -126,24° (0,2723 g in 25 ccm absol. A.) oder -139,95° (0,2215 g in 25 ccm Chlf.). Wird in h., wss. oder saurer Lsg. allmählich in die inaktive Δ¹²-S. verwandelt, schneller in alkalischer Lsg. Das saure l-Strychninsalz der d-*Trans-Δ¹²-dihydrophthal säure* krystallisiert schlecht und bleibt teilweise zähflüssig. Die aus den am leichtesten l. Anteilen dargestellte freie d-S. bildet kurze harte Nadeln aus W. F. 121°; l. in A., ll. in Ä. und Chlf. [α]_D = +125,49° (0,2012 g in 25 ccm absol. A.) oder +139,77° (0,1872 g in 25 ccm Chlf.). Liefert ebenso wie die l-S. die inaktive Δ¹²-S. (Proceedings Chem. Soc. 22. 274. 12/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1744—48. Nov. 1906. Chelmsford. County Techn. Lab.) POSNER.

William Henry Perkin jr. u. George Tattersall, *Synthese des Carvestrens*. Vorläufige Mitteilung. Durch Reduktion von *m-Hydroxybenzoesäure* mit Natrium und A. erhält man *Hexahydro-m-hydroxybenzoesäure* u. aus dieser durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure *γ-Ketohexahydrobenzoesäure* (I). Prismen aus Bzl.; F. 75—76°; Kp₂₅. 210°. — *Semicarbazon*; F. 182—183° unter Zers. — *γ-Ketohexahydrobenzoesäureäthylester* (Kp₂₅. 150°) reagiert mit Magnesiummethyljodid unter B. des Lactons der *γ-Hydroxyhexahydro-m-toluylsäure* (II). Farbloses Öl; Kp₂₅. 145°. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure *γ-Bromhexahydro-m-toluylsäure* (III), die beim Behandeln mit Pyridin in *Tetrahydro-m-toluylsäure* (IV.) übergeht. Kp₂₅. 142—144°. Der Ester dieser Säure (Kp₂₅. 128°) gibt



mit Magnesiummethyljodid *Δ¹-m-Menthenol-8* (V.), Kp₂₅. 110—112°. Spaltet beim Erhitzen mit KHSO₄ Wasser ab und liefert *Carvestren* (VI.); Kp. 179—180°. *Dihydrochlorid*, C₁₀H₁₆, 2HCl; F. 52,5°. *Dihydrobromid*, C₁₀H₁₆, 2HBr; F. 48°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 268—69. 12/11. 1906. — Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

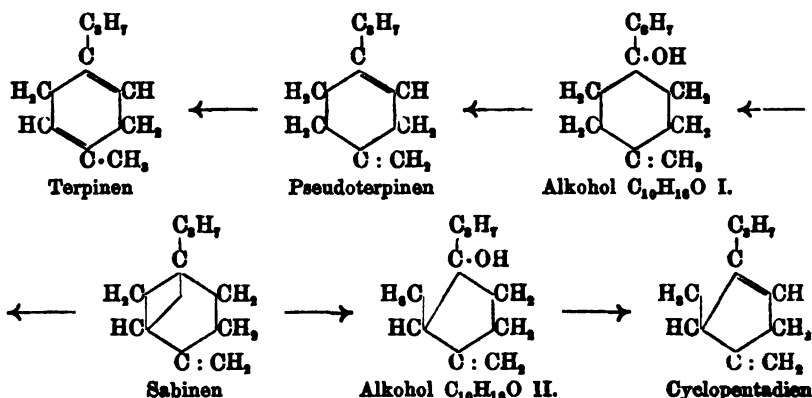
F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle*. I. *Aufspaltung des bicyclischen Trioceansystems im Sabinen und Tanaceton*. II. *Über eine neue Reihe von Terpenen (Cyclopentadiene)*. 1. Über die bisher bekannten Aufspaltungen bicyclischer Systeme (des Pentoccean-, Tetrocean- und Trioceansystems). Wie bekannt, läßt sich Borneol in das ebenfalls ein bicyclisches System zweier Fünfringe enthaltende Camphen umwandeln und umgekehrt;

die B. von Terpinylacetat aus Bornyljodid deutet auf die Aufspaltung des bicyclischen Pentoceansystems zu einem monocyclischen Hexamethylenabkömmling hin, und aus Derivaten des Feneboceantypus hat KONDAKOW das monocyclische Carvestren erhalten. Vom bicyclischen Tetroceansystem des Pinens kann man einerseits mit Hilfe trockener HCl zum bicyclischen Pentoceansystem des Bornylchlorids, anderseits mittels wss. HCl zu einem monocyclischen Hexamethylenabkömmling, dem *i*-Limonendichlorhydrat, gelangen. Verbb. des bicyclischen Trioceansystems lassen sich ebenfalls in monocyclische überführen, so erhält man z. B. aus Körpern der Tanacetonreihe, je nachdem man höhere Temperatur oder Säuren anwendet, entweder Hexamethylen- (aus Tanaceton Carvotanacetone = Δ^4 -Menthenon-2) oder Pentamethylenabkömmlinge (aus Thujon Isothujon). Das bicyclische Sabinen ist in das monocyclische Terpinen, vielleicht aber doch auch entgegen der Meinung WALLACHS (LIEBIGS Ann. 350. 162; C. 1907. I. 163) in das gleichfalls vom Hexamethylen sich ableitende *i*-Limonen umwandelbar. Es ist aber bisher nicht gelungen, in den bicyclischen KW-stoffen Sabinen, bzw. α - und β -Thujen den Dreiring in der Weise zu sprengen, daß ähnlich wie beim Übergange des Thujons in das Isothujon ein Pentamethylenabkömmling entsteht.

2. Cyclisches Isopropylidimethylpentanol, $C_{10}H_{18}O$, und cyclisches *p*-Methylisopropylhexenol, $C_{11}H_{20}O$ (Origanol). Vf. hat sich inzwischen durch besondere Verss. davon überzeugt, daß sich durch Fraktionieren tatsächlich einheitliches Sabinen erhalten läßt. Behandelt man diesen KW-stoff nach dem BEERTRAMschen Verf. mit Eg. und H_2SO_4 , so bilden sich mehr oder weniger beträchtliche Mengen Ester; unterbricht man die Rk. nach kurzer Zeit, so kann man neben der B. von Terpinen diejenige eines niedriggrad. KW-stoffes mit niedriger D. beobachten. Läßt man Eg. allein auf Sabinen einwirken, so tritt ebenfalls Acetatbildung ein, jedoch zeigt sich dabei, daß die semicyclische Doppelbindung bei vorsichtigem Arbeiten schwerer addiert als die übrigen Doppelbindungen. Ein gleiches Ergebnis wie mit organischen Säuren wird mit anorganischen, z. B. wss. HCl, erhalten; auch in diesem Falle addiert die semicyclische Doppelbindung schwerer als diejenige im Kern oder in der Seitenkette, und man erhält neben einem Dihydrochlorid vom F. 52° Monochloride, $C_{10}H_{17}Cl$, die zum Teil semicyclisch sind. Läßt man gasförmigen HCl bei Ggw. wasserfreier Lösungsmittel oder Eg. einwirken, so entsteht neben Monochloriden hauptsächlich ein hochad. Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Kp₁₀. 105–107°, F. 53–54°, resp. 52°, das allem Anscheine nach *Terpinendihydrochlorid* ist. Alkoh. und wss. H_2SO_4 bilden primär mit dem Sabinen Ester, die aber bald einen KW-stoff liefern; das entstehende, im wesentlichen von 169–181° sd. Reaktionsprod. enthält, wie schon bekannt, *Terpinen* neben anderen Terpenen. Läßt man stark abgekühltes Sabinen in Ameisensäure, die bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt und ständig gerührt wird, langsam eintropfen, so entsteht neben einem *Terpen*, Kp₁₀. 50–54°, das *Formiat* (Kp₁₀. 102–106°, D₂₀. 0,975, $\alpha_D = +14^\circ 15'$, $n_D = 1,4745$) eines *Alkohols* $C_{11}H_{20}O$, Kp₁₁. 93–96°, D₂₀. 0,926, $\alpha_D = +14^\circ$, $n_D = 1,48033$, der mit Eg.-HCl ein Dihydrochlorid vom F. 51–52°, also höchst wahrscheinlich *Terpinendihydrochlorid*, liefert. Durch Oxydation mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. wird der Alkohol in ein *Glycerin* $C_{10}H_{20}O_3$, Kp₁₀. 175–177°, übergeführt, das sich aus Chlf. mit wechselnden Mengen Krystallchloroform ausscheidet. Der Alkohol scheint daher mit demjenigen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ identisch zu sein, der neben α -Terpineol, F. 35°, im Majoranöl vorkommt; Vf. nennt diesen *Origanol*. Daß Terpinen nicht das ausschließliche Reaktionsprod. ist, das sich bei H_2O -Entziehung aus dem Alkohol aus Sabinen bildet, geht daraus hervor, daß das Reaktionsprod. aus Formiat und Chinolin nur schwache, dasjenige aus dem Alkohol und P_2O_5 starke Terpinenrk. gibt. Mit Carbanil scheinen sich das Origanol, sowie der künstlich dargestellte Alkohol nicht zu verbinden; letzterer läßt sich,

wie es scheint, schwer verestern, und die Oxydation mit CrO_3 und Eg. hat bisher kein durchsichtiges Ergebnis geliefert.

3. Über eine neue Klasse von Terpenen, über ein Cyclopentadien, gewonnen durch Invertierung des Sabinens. Läßt man anorganische oder organische Säuren auf Sabinen einwirken, so erhält man in allen Fällen neben Terpinen einen optisch-aktiven KW-stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, den man am vorteilhaftesten bei der Behandlung von Sabinen mit Ameisensäure gewinnt; dieses Terpen hat folgende Eigenschaften: Kp. $169-173^\circ$, Kp_{10} . $50-54^\circ$, D_{20}^{20} $0,829-0,831$, $\alpha_D = +13^\circ$ bis $+14^\circ$, $n_D = 1,470$, ist daher wohl monocyclisch und hat zwei Doppelbindungen. Auffallend ist seine niedrige D , dieserhalb und auf Grund von Vers. über die Einw. von Ameisensäure auf Camphen, β -Phellandren, Tanacetol und Pinen nimmt Vf. vorläufig an, daß es sich um kein Hexamethylerterpen, sondern um einen Pentamethylenabkömmling handelt, der durch Aufspaltung des Dreiringes im Sabinen entsteht. Für die Umwandlung des Sabinens in andere KW-stoffe ergeben sich dann folgende Möglichkeiten:



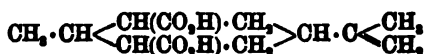
4. Über den Siedepunkt des Dipentens. Gegenüber den Angaben WALLACHS betreffend den Kp. des Dipentens (vgl. S. 162) hält Vf. an seiner Ansicht fest, daß Dipenten, gleichgültig, ob es racemisches Limonen oder ein Gemisch von d- und l-Limonen ist, den gleichen Kp. haben müsse wie aktives Limonen, und daß daher der von WALLACH aus dem Dichlorhydrat mittels Anilin regenerierte KW-stoff kein reines Dipenten sein könne. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4414 bis 4428. 29/12. [11/12.] 1906. Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) HELLE.

Arthur Lapworth, *Derivate des Cyandihydrocarbons und Cyancarvomenthons. Cyandihydrocarvon* (J. Chem. Soc. London 89. 949; C. 1906. II. 608) addiert Cyanwasserstoff unter B. von Cyandihydrocarvoncyanhydrin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}$, (I.). Man löst das Cyandihydrocarvon in A., setzt 1 Mol. KCN in W. und allmählich 1 Mol. Eg. zu und macht nach 15 Min. sauer. Nadeln aus Essigester + PAe. F. 104 bis 108° je nach dem Erhitzen; unl. in W., swl. in PAe., ll. in Bzl., Chlf. und Eg. Verliert leicht HCN. $[\alpha]_D^{20} = +11,5^\circ$ (0,4010 g in 25 ccm abs. A.). Hydrolysiert man dies Cyanhydrin durch mehrtägiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, so entsteht 2-Methyl-5-isopropenyl- Δ^2 -tetrahydroisophtalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, (II.). Kleine Platten oder Nadeln aus wasserfreier Ameisensäure. F. $281-282^\circ$.

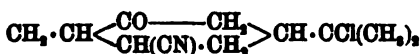


Sublimiert; swl. in Bzl., PAe., Chlf. u. W.; sl. in Eg.; ll. in A. $[\alpha]_D^{18.5} = -172.8^\circ$ (0,3995 g in 25 ccm absol. A.). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid anscheinend ein Anhydrid, das aber nicht rein erhalten wurde. Reduziert man die Säure in 10%,ig. Sodaslg. mit überschüssigem 2%,ig. Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 , so erhält man 2-Methyl-5-isopropenylhexahydroisophtalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (III.). Flache Nadeln aus Methylalkohol; F. 204–205°; swl. in W., Bzl., Chlf.; ll. in A. $[\alpha]_D^{17} = -16.6^\circ$ (0,2326 g in 25 ccm absol. A.).

III.

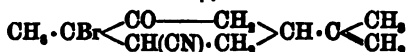


IV.

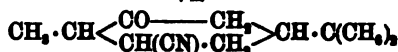


Cyandihydrocarvonhydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ (IV.). Beim Schütteln von Cyandihydrocarvon mit bei 0° gesättigter wss. HCl. Kleine Prismen oder Nadeln aus A.; F. 64–65°; wl. in PAe., sl. in A. und h. Ä. $[\alpha]_D^{10} = +25.3^\circ$ (0,3996 g in 25 ccm absol. A.). Wird von W. ziemlich leicht zers. — Cyandihydrocarvonhydrobromid, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ONBr}$, entsteht analog. Krystalle aus A.; F. 82–83°. Von gleichen Eigenschaften wie das Hydrochlorid. — Cyandihydrocarvonhydrojodid, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ONJ}$. Nadeln aus A.; F. 81–82°; leichter l. als die vorstehenden Verbb. Behandelt man das Hydrobromid in Eg. mit Brom und gießt in W. so entsteht unter Abspaltung von HBr Monobromcyandihydrocarvon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ONBr}$ (V.). Nadeln aus A.; F. 177°

V.

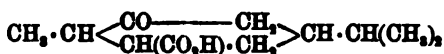


VI.

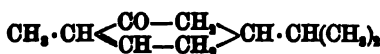


unter Zers.; swl. in PAe.; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst man das vorher beschriebene Hydrobromid in 10 Tln. Methylalkohol und reduziert bei 0° mit Zinkstaub, so entsteht Cyancarvomenthon, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$ (VI.). Flache Nadeln aus A.; F. 83–84°; sl. in Bzl., Chlf. u. A. — Oxim. Platten aus A.; F. 156–157°. Verseift man Cyancarvomenthon durch mehrtägiges Kochen mit konz. Salzsäure, so entsteht Carvomenthoncarbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (VII.). Prismen aus CCl_4 ; F. 146 bis

VII.



VIII.



147°; wl. in W. und PAe.; sl. in Chlf., Bzl., Ä., A. $[\alpha]_D^{22} = -4.3$ (0,3808 g in 25 ccm Essigester). Kocht man dagegen das Cyancarvomenthon mit Kalilauge und frisch gefälltem Ferrohydroxyd, so wird HCN abgespalten, u. es entsteht Carvotanacetone, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (VIII.). Öl vom Kp. 221–222°, das mit HCN Cyancarvomenthon zurückliefert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 285. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1819–31. Dez. 1906. New-Cross. GOLDSMITHS College.) POSNER.

Alb. Vesterberg, Zur Kenntnis der Coniferenharssäuren. VI. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4125; C. 1906. I. 466.) Während der Abietinsäure nach MACH (Monatshefte f. Chemie 14. 186) die empirische Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ zukommt, ergibt sich aus den titrimetrischen Bestat. des Vf. für sie die bereits früher gebräuchliche Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (vgl. LEVY, Z. f. angew. Ch. 18. 1739; C. 1905. II 1795). — Bei der Oxydation der Abietinsäure mittels Natriumhypobromit entsteht eine in Nadeln krystallisierende S. vom F. 199° und ein krystallinisches Na-Salz. Die aus letzterem gewonnene S. konnte nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden. — Der Vf. bestätigt seine frühere Angabe, daß die Dextropimarinsäure im Vakuum unverändert destilliert, durch neue Verss. Sie ist im Gegensatz zu der Abietinsäure luft-

beständig u. sd. unter ca. 15–20 mm Druck bei 282°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 120–23. 26/1. 1907. [Des. 1906.] Ultuna, Upsala.) SCHMIDT.

M. Padoa u. U. Ponti, *Über die Reduktion des Furankernes*. Wie das Pyrrol (vergl. PADOVA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 219; C. 1906. I. 1436) haben Vff. das Furfurold nach der Methode von SABATIER u. SENDERENS reduziert, dabei aber hauptsächlich Furfurylalkohol neben geringen Mengen tieferer Hydrierungsprodd. erhalten. Um die Natur der letzteren aufzuklären, haben Vff. *Furfurylalkohol*, $C_4H_5O \cdot CH_2OH$, selbst reduziert und dabei α -Methylfuran, $C_4H_5O \cdot CH_3$, *Methyltetrahydrofuran*, $C_4H_7O \cdot CH_3$, *Pentanol-2*, $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)OH$, und durch Oxydation dieser letzteren (vgl. ähnliche Beobachtungen von SABATIER u. SENDERENS, Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation, 1905, S. 82, 152) *Methylpropylketon*, $CH_3CH_2CHCOCH_3$, erhalten. Auffallend ist bei dieser systematischen Hydrierung des Furankernes die verhältnismäßig große Beständigkeit des O des Kernes. — Beim Überleiten von Furfuroldämpfen über reduziertes Ni bei 270° wurde, analog wie beim Benzaldehyd (vgl. SABATIER und SENDERENS l. c.) CO neben anscheinend *Furan* erhalten. — Bei der Reduktion in der früher (l. c.) angegebenen Weise bei etwa 190° lieferte Furfurold *Furfurylalkohol*, $C_4H_5O_2$, Kp₁₇. 79°, Kp₂₄. 84°, identifiziert durch das *Diphenylcarbammat* nach ERDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1851; C. 1902. II. 66), F. 97–98°. — Furfurylalkohol selbst (90 g) ergab bei der Reduktion bei 190° bei systematischer Fraktionierung a) α -Methylfuran, Kp. 65°, noch verunreinigt mit b) *Tetrahydro- α -methylfuran*, $C_5H_{10}O$, c) *Semicarbazon* des *Methylpropylketons*, $C_6H_{11}ON_2$, F. 108°, zum Vergleich noch aus reinem Keton direkt dargestellt und noch d) nach Geruch und Verhalten *Pentanol-2*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [5] 15. II. 610–15. 18/11. 1906. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Henry A. Torrey und J. E. Zanetti, *Über Furoyllessigsäureäthylester*. (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluß an Untern. über Furfuranderivate haben Vff. diesen Ester, $C_4H_5O \cdot COCH_2CO_2C_2H_5$, eingehender untersucht. Die SANDELINsche Methode der Darst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 492; C. 1900. I. 657) liefert die besten Ausbeuten (40–50% der Theorie), wenn kleinere Mengen (15 g Brennschleimsäureester und 20 g Essigester) auf einmal verwendet werden. Vor dem Gebrauch müssen die Ester von W. befreit u. bei der Dest. des Prod. die zuerst übergehenden Anteile verworfen werden. Der Furoyllessigester behält dann wochenlang seine hellgelbe Farbe und ist praktisch geruchlos. Kp₁₆. 143–145°. *Oxim*, $C_4H_5O \cdot C(NOH)CH_2CO_2C_2H_5$, lange, seidenglanzende Nadeln (aus verd. A.), F. 131–132°, l. in einem Gemisch aus A. und Ä. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{15}O_4N_2$, kleine, rhombische Platten (aus absol. A.), F. 142–144°, l. in h. absol. A., h. Bzl., h. Chlf., unl. in Lg. — Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Furoyllessigester entsteht das schon von SANDELIN dargestellte *1-Phenyl-3-furfurylpyrazolon*, $C_{15}H_{15}O_4N_2$, ll. in Alkalien, bei der Neutralisation der alkal. Lsg. wird das Pyrazolon ausgefällt, löst sich aber wieder in überschüssiger S. Das nicht mit Alkali behandelte Pyrazolon löst sich nur schwer in konz. SS. Wird das Pyrazolon in sd. Essigsäureanhydrid gel., und die Lsg. mit W. gefällt, so wird das *Acetylderivat*, $C_{15}H_{15}O_4N_2 \cdot COCH_3$, erhalten. Mkr., schwach gelbliche Prismen (aus Lg.), F. 69–72°, l. in A., Bzl., Ä., unl. in k. Lg. Das *Benzoylderivat*, $C_{20}H_{17}O_4N_2$, wurde nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Rk. dargestellt. Weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 113–114°, l. in A. u. Ä. Ein *Nitrosoderivat*, $C_{15}H_{15}O_4N_2$, entsteht, wenn eine saure Lsg. des Pyrazolons in verd. A. mit verd. Natriumnitritlsg. versetzt wird, bis Jodstärkepapiert die Ggw. von überschüssiger salpetriger S. anzeigt. Scheidet sich aus verd. A. als amorpher Nd. aus, der bei 170° zu erweichen beginnt, dann allmählich schm. und sich bei 183–184°

zers. L. in A., Bal., Ä., Ohlf., Aceton, unl. in W. Ist sehr hygroskopisch. (Amer. Chem. J. 36. 539—43. Dez. 1906. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

O. Carrasoo und M. Padoa, *Über eine neue Methode der Darstellung von N-Methylindol* (vgl. S. 348). Dimethyl-o-toluidin, $C_8H_9(CH_3)_2N(CH_3)_2$, ergab, tropfenweise über reduziertes, auf 300—330° erhitztes Ni geleitet, N-Methylindol, identifiziert durch sein Pikrat $C_8H_9NC_6H_4O_7N_3$, F. 149—150° (vgl. E. FISCHER u. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 562), neben geringen Mengen von Methyl-o-toluidin und größeren Mengen von Kresol, welche letztere aus gleichzeitig gebildetem Toluidin herrührten. Das Dimethyl-o-toluidin hatte also bei der vorliegenden Kondensation gleichzeitig eine teilweise oder vollständige Entmethylierung erfahren. Durch Überleiten von H mit dem Dimethyltoluidin ließ sich die Ausbeute an N-Methylindol von 6 auf 24%, erhöhen, was wohl so zu erklären ist, daß durch den Wasserstoff die Oberfläche des Ni freigehalten und dadurch seine Wirksamkeit gesteigert wird. In gleicher Weise ließ sich die Ausbeute an Indol aus Methyl-o-toluidin (l. c.) etwas, von 6 auf 8%, vermehren. Jedenfalls sind diese Methoden zur Darst. von Indol und N-Methylindol wegen der Billigkeit der Ausgangsprod. u. der Leichtigkeit der Ausführung zu empfehlen. Äthyl-o-toluidin liefert nach den bisherigen Verss. nur ganz geringe Mengen indolartiger Verbb. neben viel Toluidin. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 729—31. 2/12. 1906. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Carl Neuberg und Nikolaus Popowsky, *Über Indolaminopropionsäure und ihre Halogenverbindungen (Tryptophanreaktion)*. Reine Indolaminopropionsäure, $C_{11}H_{11}N_2O_3$ (Tryptophan), wurde zwecks Studiums der „Tryptophanrk.“ (rotviolette Färbung bei vorsichtigem Zusatz von Cl- oder Br-W.) nach HOPKINS u. COLE mit geringen Abweichungen (vgl. auch C. NEUBERG, Charité-Annalen 30; C. 1906. II 892) dargestellt. Bei der Rk. entsteht ein roter Körper, und zwar bei geringerem Zusatz von Halogen, hingegen ein gelber bei einem Überschuß desselben. Ersterer läßt sich durch weiteren Zusatz von Halogen in den gelben umwandeln; dieser geht bei Tryptophanüberschuß in den roten über. Das Maximum der Färbung tritt ein, wenn der Gehalt an Halogen in der Lsg. 4 Atome Chlor, bezw. Brom auf 1 Mol. Tryptophan beträgt. — Zur Darst. des roten Bromkörpers wurden 2 g Indolaminopropionsäure in W. gel., filtriert, abgekühlt und mit 3 g in KBr gel. Br versetzt. Nach 12 Stdn. filtriert, der Nd. mit k. W. gewaschen. Ausbeute an dem roten Körper 0,45 g. Das Filtrat davon enthält das bromwasserstoffsäure Salz der Indolaminopropionsäure. — Ferner wurden 6 g Tryptophan mit 9 g Br in KBr-Lsg. versetzt, der rote Körper (1,3 g) wie oben behandelt, das Filtrat aber mit einem Überschuß von Br KBr-Lsg. versetzt; nach 12 Stdn. wurde der entstandene gelbe Körper abfiltriert. Ausbeute 1,77 g. — Die rote Bromverb. fällt als feinkörniger, auch u. Mk. amorpher Nd., läßt sich mit Amylalkohol und Ä. extrahieren. Der Amylalkoholauszug hat ein Absorptionsband um D. In Ä. weniger l. mit schön rotvioletter Farbe, l. in A., Alkalien (mit kirschroter Farbe), H_2SO_4 . Zersetzt sich zwischen 270—280°. Zus. $C_{11}H_{11}N_2O_3Br$, d. h. die Verb. ist ein Monohalogenstitutionsprod. der Indolaminopropionsäure. — Der N im roten Körper läßt sich — in Gegensatz zum Tryptophan — nach KJELDAHL nicht völlig bestimmen. Mit KJ erhitzt, gibt die Verb. ihr Br nicht ab, macht wenigstens kein J frei. — Der gelbe Bromkörper ist ebenfalls amorph, unl. in Amylalkohol und in Ä., swl. in A. und in Alkalien. Zers. sich bei 75°. Zus. $C_{11}H_{11}N_2O_3Br_2$. Nach KJELDAHL läßt sich nicht der gesamte N-Gehalt bestimmen. Wird in wss. Suspension sofort, getrocknet langsamer und unvollständig durch Zusatz von Indolaminopropionsäure in den roten Körper umgewandelt. Mit KJ-Lsg. versetzt, macht es J frei. — Die

leichte Umwandlung in die Monobromverb. macht es wahrscheinlich, daß 2 Atome Br anders gebunden sind als das dritte. Möglicherweise liegt eine *perbromidartige* Bindung vor, ein Eintritt in den Pyrrolring ist aber auch nicht unmöglich. — Die *rote Chlorverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O_2Cl$, feinkörniger, amorpher Nd., wie die Br-Verb. erhalten. Zers. gegen 280° . Eigenschaften wie bei der Br-Verb. — Die *gelbe Chlorverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O_2Cl_2$, ist dem Monobromtryptophandibromid vollkommen analog. Zers. bei ca. 100° . — Die älteren Angaben über einen Schwefelgehalt der Halogentryptophanverb. sind irrig und sind auf schwefelhaltige, dem Eiweiß entstammende Begleiter der Indolaminopropionsäure zurückzuführen. — Die Darst. von reiner Indolaminopropionsäure kann vorteilhaft statt aus Casein aus Fibrin erfolgen. Aus 600 g trockenem Fibrin erhält man mit der von NEUBERG angegebenen Modifikation des Verf. 8 g. (Biochem. Ztschr. 2. 357—82. 14/1. 1907. [8/12. 1906.] Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.)

ROMA.

A. Heiduschka, *Über das Verhalten einiger Stoffe bei tiefen Temperaturen.* Fester Indigo verändert sich bei -186° nicht, ebenso wenig ist dies der Fall bei Legg. von Indigo in Nitrobenzol oder Chlf., dagegen nimmt *Indigoblau* *Schweifelsäure* in wenig konz. absolut-alkoh. Lag. beim Abkühlen auf -186° eine rotbraune Fluorescenz an. *Thioindigorot* B in Teig (KALLE & Co.) zeigt in absolut-alkoh. Lag. in fl. Luft eine schwach gelbliche Fluorescenz. Die konz. wsa., mittels Schwefelnatrium hergestellte, mit A. stark verd. Lag. von *Thiogengelb* GG Höchst zeigt in fl. Luft eine schwache, grünliche Fluorescenz, eine ebensolche Lag. von *Thiogenblau* B Höchst nimmt, wie diejenige des *Immedialindogens* GCL Cassella ein schönes, grünstichiges Blau. Bei *Schweifegelb* R extra Berlin ließ sich eine Veränderung nicht bemerken; das gleiche gilt von den alkoh. Legg. von *Chrysoidin*, *Bismarckbraun*, *Biebricher Scharlach* und *Chinolingelb*, sowie von festem *Ultramarin*, *Berliner*, *Turnbulls* u. *Thenards Blau*, *Cadmiumsulfid* und *Kupfercarbonat*. Die alkoh. Legg. von *Aurin* u. *Pikrinsäure* verlieren beim Abkühlen stark an Intensität, feste Pikrinsäure wird in fl. Luft nahezu weiß. Eine alkoh. *Jodeosinlag.* wird in der Kälte gelb. Die Lag. von *Methylviolett* BB (chem. rein) Höchst in reinem Anilin fluoresciert in der Kälte nicht, dagegen wird die Fluorescenz der alkoh. Lag. dieses Farbstoffes in der Kälte durch einen Zusatz von Anilin bis zu 50% nicht beeinflusst. Die Fluorescenz einer stark verd. alkoh. Lag. von *Methylenviolett* RRA Höchst verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz einer genügenden Menge einer alkoh. Chrysoidinlag., tritt aber beim Abkühlen mit fl. Luft, wenn auch in abgeschwächtem Maße, wieder ein. Das gelbstichige *Schweinfurter Grün* verwandelt sich beim Abkühlen in ein schön blautichiges Grün. Die Beobachtungen von LJUBAVIN über den negativen Einfluß einer Temperatur von -19 bis -20° auf *kolloidale Legg.* treffen auch für die Temperatur der fl. Luft zu. Eine Lag. von *Ferricyankalium* wird beim Abkühlen mit fl. Luft hellgelb. Die citronengelben *Jodbleikristalle* nehmen in fl. Luft ein fahles Gelb an. (Arch. der Pharm. 244. 569—71. 22/12. 1906. München. Lab. für angewandte Chemie der Universität.)

DÜSTERREHN,

Physiologische Chemie.

M. Greshoff, *Die Verbreitung des Cyanwasserstoffs im Pflanzenreiche.* Vf. ergänzt die Liste S. 125 auf Grund der neuesten Literatur durch weitere HCN-haltige Pflanzen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1369—71. 29/12. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.)

LEIMBACH.

M. Greshoff, Über die Verteilung der Blausäure im Pflanzenreiche. (Arch. der Pharm. 244. 685—72. 31/12. [10/11.]; Bull. Sciences Pharmacol. 13. 589—602. Nov. 1906. — C. 1906. II. 1571; 1907. I. 125.) LEIMBACH.

David Hooper, Balsam von Hardwickia Pinnata. Vf. hat zwei Muster Ölhars von *Hardwickia Pinnata* untersucht: I. von den Papanasam Hills, Tinnevely, II. von South Kanaria u. folgende Werte gefunden: D. I. 1,0124; II. 1,0068; %, flüchtiges Öl, I. 41,1, II. 39,48; SZ. I. 97,2, II. 99,8; EZ. I. 9,0, II. 12,6; VZ. I. 106,2, II. 112,4; Jodsahl: I. 130,3, II. 119,8; SZ. des Harses: I. 159, II. 157,7. Beide Muster waren II. in 90%,ig. A., in Ä., Chlf., PAe. und Eg., die Leg. in Ammoniak war trüb und gelatinierte schließlich. Mit starker H_2SO_4 entstand ein brauner, fester Körper. Zwei Tropfen in Eg. gelöst, gaben mit 1 Tropfen H_2SO_4 einen siegelroten Nd. (Pharmaceutical Journal [4] 24. 4—5. 5/1. Indian Museum. Calcutta.) LEIMBACH.

Karl Alpers, Untersuchungen über die Bestandteile der Blätter von *Carpinus Betulus* L. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Ellagsäure und der Gerbstoffe.) Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die folgenden. 1. Die Blätter von *Carpinus Betulus* L. enthalten einen Gerbstoff, der sehr leicht, zum Teil schon beim Ausziehen der Blätter mit 40%,ig. A., Ellagsäure abspaltet. — 2. Glucoside oder Alkaloide waren in den Blättern nicht aufzufinden. — 3. Außer von A. wird die Ellagsäure noch von Methylalkohol und Aceton in einigermaßen bemerkenswerten Mengen gelöst. Alle übrigen gebräuchlichen Lösungsmittel nehmen die Ellagsäure nur in Spuren oder gar nicht auf. — 4. Die Ellagsäure verkohlt erst bei 450 bis 480°, ohne vorher zu schm. — 5. Die Krystallform der Ellagsäure wechselt; dem Anschein nach bestanden die u. Mk. betrachteten Präparate aus kurzen, rhombischen Prismen und langen, prismatischen Nadeln. — 6. Die Konstitution der Ellagsäure ist noch nicht sichergestellt; die meiste Wahrscheinlichkeit hat die Formel GRAEBE'S. Das bei 100° entweichende W. der lufttrocknen Ellagsäure ist möglicherweise Anhydrid- und kein Krystallw. Die lufttrockne Ellagsäure könnte demnach als Hexaoxydiphenyldicarbonsäure aufgefaßt werden, und der bei 100° entwässerten Substanz käme dann die von GRAEBE aufgestellte Dilactonformel zu. — 7. Der Hainbuchenblättergerbstoff hat sehr viel Ähnlichkeit mit der Ellagengerbstoffe; er liefert bei der Spaltung außer Ellagsäure auch Gallussäure. Eine glucosidische Natur des Gerbstoffes konnte nicht festgestellt werden; durch diesen Umstand unterscheidet sich der Hainbuchenblättergerbstoff wesentlich von dem der Myrobalanen, der *Algarobilla* u. *Dividivischoten*. (Arch. der Pharm. 244. 575—601. 22/12. 1906. Münster. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

V. Staněk, Über die Katalasentopographie in der Zuckerrübenwurzel und einige Beiträge zur Kenntnis derselben. Vf. versuchte, in Zuckerrüben die verschiedenartige Verteilung der Katalasen nachzuweisen. Rübenbrei wurde unter Eínhaltung bestimmter Kautelen in einem dem KNOPPSchen Azotometer ähnlichen App. mit H_2O_2 zusammengebracht u. die Menge der entstehenden Gase gemessen. Die Resultate, daß die Katalasen in der Rübenwurzel sehr ungleichmäßig verteilt sind und in allen Rübenteilen in der Richtung zur Oberfläche zunehmen, decken sich mit den Beobachtungen von WENDER und LEWIN, die nachgewiesen haben, daß die katalytische Wrkg. der Getreidefrüchte in der Richtung gegen die Oberfläche des Kornes zunimmt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 207—17. Januar. Prag. Vers. Stat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

A. Bach, Über das Verhalten der Peroxydase gegen Jod. Die aus Meerrettichwurzeln und anderen pflanzlichen Materialien erhältliche Peroxydase aktiviert H_2O_2 , bei der Oxydation der HJ, der aromatischen Amine und Phenole. Entsprechend

der Lehre von den spezifischen Fermentwirkg. dürften bei den genannten Oxydationsvorgängen 3 verschiedene Peroxydaseen beteiligt sein. Indessen wurde bisher bei keinem peroxydasehaltigen Material das Ausbleiben einer der erwähnten Aktivierungserscheinungen beobachtet; ebensowenig gelang eine Trennung der spezifischen Peroxydaseen durch fraktioniertes Fälln mit A. oder Aceton. In der Hoffnung, daß die verschiedenen Peroxydaseen eine ungleiche Empfindlichkeit gegen chemische Eingriffe aufweisen würden, untersuchte Vf. zunächst das Verhalten gegen Jod, jedoch ebenfalls, ohne das gewünschte Ziel zu erreichen.

Es ergab sich aber folgendes interessante Resultat: Das Vermögen eines alkoh.-wss. peroxydasehaltigen Extraktes, H_2O_2 bei der Oxydation von Pyrogallol zu Purpurogallin zu aktivieren, wird durch vorangehende Einw. von Jod auf den Extrakt erhöht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3794; C. 1904. II. 1588). Dagegen ist Jodsatz ohne jeden Einfluß auf die Wirksamkeit eines Peroxydasepräparates, welches einmal durch absol. A. gefällt worden ist, wobei übrigens ein Verlust an Enzym nicht erfolgt. Diese Beobachtung wird durch die Annahme erklärt, daß der ursprüngliche alkoh.-wss. Extrakt neben fertiger Peroxydase auch ein durch Jod aktivierbares *Zymogen* enthält, welches in dem mit A. gefällten Präparat nicht mehr vorhanden ist.

In physiologischer Hinsicht ist das Verhalten des Jods gegenüber der Peroxydase insofern von Interesse, als vielleicht die Jodverb. in der Schilddrüse der Säugetiere bei Oxydationsprozessen im Organismus eine ähnliche Rolle spielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 230—35. 26/1. 1907. [29/12. 1906.]; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 23. 26—35. 15/1. 1907. Genf. Privatlab.) MEISENHEIMER.

T. Klobb und A. Fandre, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Leinkrautes (Linaria vulgaris Trag.)*. Vf. zogen zunächst die getrockneten Blüten mit PAe., Kp. 30—80°, aus und verarbeiteten den Auszug in der früher bei der Darst. des Arnisterins (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 763; C. 1904. I. 1224) angegebenen Weise. Hierbei wurde ein Gemisch von KW-stoffen und ein Phytosterin erhalten. Aus dem KW-stoffgemisch ließ sich durch Umkrystallisieren aus Ä. ein Paraffin, $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$ oder $C_{25}H_{52}$, isolieren; glänzende, hexagonale oder rhombische, borsäureähnliche Blättchen, F. 57°, ll. in CS_2 , Chlf., etwas weniger in Bzl., kaum l. in k., etwas mehr in sd. A., indifferent gegen Brom und HNO_3 - H_2SO_4 -Gemisch, fast unangreifbar durch $KMnO_4$. Das Phytosterin bildete hexagonale Krystalle vom F. 138°; eine vollständige Identifizierung mit einem der bekannten Phytostereine war wegen Mangel an Material nicht möglich. Aus der ganzen, jedoch von der Wurzel befreiten Pflanze ließ sich ebenfalls der oben genannte KW-stoff gewinnen.

Die mit PAe. erschöpften Blüten gaben an sd. A. Zucker, Tannin, Säuren, Mannit und Linarin ab. Das Linarin, $C_{14}H_{18}O_7$, ist fast unl. in sd. A. u. scheidet sich daher bereits während der Extraktion der Blüten mit diesem Lösungsmittel als weiße M. im Kolben ab. Man reinigt es durch Auskochen mit Ä. und A. und Umkrystallisieren aus sd. Eg. Weißes, aus mkr. Nadeln bestehendes Krystallpulver, identisch mit der *Linarsäure* von SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, F. 265° (MAQUENNEScher Block), schwärzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines Caramelgeruches, unl. in W. kaum l. in sd. A., etwas mehr in Eg., l. in h. Anilin, Nitrobenzol u. Phenol, ohne aber beim Erkalten wieder auszukrystallisieren, l. in konz. Säuren, ll. in Alkalien mit blaßgelber Farbe. Indifferent gegen alkoh. Kalilauge, NH_3 und Sodalsg., entwickelt bei der Einw. von Oxydationsmitteln einen Cumaringeruch unter gleichzeitiger B. von Linarodin.

Zur Darst. des Linarodins, $C_9H_{10}O_3$, destilliert man am zweckmäßigsten 1 g Linarin mit 100 g FEHLINGScher Lsg. und schüttelt das wss. Destillat mit Ä. aus.

Weißer Krystallmasse, F. 36,5°, sublimiert bei höherer Temperatur, etwas l. in W., vor allem in der Hitze, l. in jedem Verhältnis in den organischen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt in frisch dargestelltem Zustande einen sehr angenehmen, aromatischen, an Anis und Tonkabohnen erinnernden Geruch, der nach mehreren Dest. abnimmt. Der völlig reine Körper scheint in der Kälte geruchlos zu sein, entwickelt aber den erwähnten Geruch beim Erhitzen auf 100°. Das Linarodin reagiert gegen Lackmus neutral, ist unl. in Alkalien und reduziert ammoniakalische Silberlsg., erzeugt aber mit FeCl_3 keine Färbung. In kons. H_2SO_4 löst sich der Körper auf, scheidet sich aber auf Zusatz von W. nicht wieder ab; in HNO_3 ist er ebenfalls l. unter Abscheidung eines in Ä. l. Nd., der aus diesem Lösungsmittel in Nadeln krystallisiert. Färbt SCHIFFsches Reagens nicht und verbindet sich nicht mit Disulfit. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1210—20. 5/12.; Bull. Sciences Pharmacol. 13. 531—36. Okt. 605—12. Nov. 1906. Nancy. Lab. f. pharm. Chem.) DÜSTERBEHN.

Carl Kaiserling, *Ein eigenartiges Bilirubinkonglomerat in der menschlichen Leber bei Echinococcus*. Beschreibung eines eigenartig aussehenden Konglomerates aus einer Lebercyste von leuchtend rotoranger Farbe und zäh-elastischer Konsistenz, das sich bei der näheren Untersuchung als aus Bilirubin und einem in Ä. u. l. Lipoid bestehend erwies. (Biochem. Ztschr. 2. 312—18. 14/1. [15/12. 1906.] Berlin. Path. Inst. der Univ.) ROMA.

J. Wohlgemuth u. H. Roeder, *Über das Verhältnis von Lab zu Pepsin im Magen des Kindes*. Die Verss. zeigen, daß in der Schleimhaut des kindlichen Magens von einem Überwiegen des Labfermentes gegenüber dem peptischen keine Rede sein kann, sondern daß dort, wo eine stark peptische Wrk. konstatiert werden konnte, auch eine stark labende zu finden war und umgekehrt. (Biochem. Ztschr. 2. 421—27. 14/1. [20/12. 1906.] Exp.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.) ROMA.

J. Wohlgemuth, *Untersuchungen über den Pankreassaft des Menschen*. 3. Mitteilung. *Über das Labferment*. (vgl. S. 358 u. vorst. Ref.). Aus den Verss. geht hervor, daß sich im menschlichen Pankreassaft ein Labferment findet, im inaktiven als Proferment, im aktiven als Ferment. Die Aktivierung des Labfermentes geht mit der des Trypsins parallel, sei es, daß man mit Darmsaft oder mit HCl menschlichen Pankreassaft aktiviert. (Biochem. Ztschr. 2. 350—56. 14/1. [18/12. 1906.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.) ROMA.

J. Morgenroth und O. Rosenthal, *Zur Kenntnis der Toxinmodifikationen*. Wie die Verss. zeigen, verliert eine Menge *Krotaluszift*, die mehr als das 5fache der Dosis letalis und mehr als das 10fache der noch starke Hämorrhagien erzeugende Menge beträgt, durch Zusatz des gleichen Volumens einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ -n. HCl ihre charakteristische Giftwrk. Es liegt hier eine direkte Wrk. der Säure auf die Giftlsg. vor. Näheres cf. Original. (Biochem. Ztschr. 2. 383—92. 14/1. 1907. [22/12. 1906.] Berlin. Path. Inst. der Univ.) ROMA.

S. J. Meltzer und J. Auer, *Physiologische und pharmakologische Studien mit Magnesiumsalzen*. IV. *Die Wirkung der Salze auf die Peristaltik des Magendarmkanals*. Im Anschluß an frühere Verss. (Amer. Journ. of Physiology 14. 366; C. 1905. II. 1375) beschreiben Vff. die Ergebnisse der Verss. über die Einw. der Mg-Salze auf die Peristaltik des Magendarmkanals. Subcutane und intravenöse Injektionen von Mg-Salzen wirken weder purgierend, noch auf die Darmperistaltik. Die kräftigen peristaltischen Kontraktionen, durch intravenöse Injektion von Ergotin, Eserin oder Bariumchlorid hervorgerufen, werden durch intravenöse Injektion von

Mg-Salzen aufgehoben, ebenso die Wrkg. von Physostigmin auf die Muskeln. (Amer. Journ. of Physiology 17. 313—20. 1/12. 1906. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) BRAHM.

M. Pewner, *Der Einfluß des Physostigmins, Dionins und Euphthalmins auf die Magensaftbildung.* Subcutane Einspritzung von Physostigmin (sulfur. und salicyl.) steigert bereits in Dosen von 0,0002—0,0003 pro kg Gewicht des Hundes die Magensaftsekretion lebhaft. Die Wrk. des Euphthalmins (bei Einspritzung in Dosen von 0,004—0,005 g pro kg Tier) auf die Magensaftsekretion ist analog der des Atropins: unter allen Umständen wird die Saftbildung verringert, bezw. ganz unterdrückt. Dionin erzeugt, wie Morphin und wie Physostigmin, eine Steigerung der Saftsekretion, und zwar im Gegensatz zu Morphin und Physostigmin sofort; eine Verlängerung der Saftperiode, wie bei den letzteren Stoffen, ist aber nicht vorhanden. (Biochem. Ztschr. 2. 339—49. 14/1. 1907. [30/11. 1906.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.) ROMA.

A. Bornstein, *Die Grundeigenschaften des Herzmuskels und ihre Beeinflussung durch verschiedene Agensien.* Erste Mitteilung. *Optimaler Rhythmus und Herztetanus.* Vf. fand, daß der bei Chloralvergiftung, Alkoholvergiftung, Kochsalz- u. schwacher Kalkvergiftung u. bei höheren Temperaturen beobachtete Tetanus nicht einem Einfluß der Herznerven seine Entstehung verdankt. Vf. hält die Schlüsse CARLSONS, aus seinen Beobachtungen am Limulusherzen und besonders die Übertragung derselben auf das Wirbeltierherz für unangebracht. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1906. Supplement II. 343—76. 31/12. 1906. Berlin. Physiol. Inst. Spec.-physiolog. Abt.) BRAHM.

F. Müller, *Über die Wirkung des Yohimbins (Spiegel) auf den Herzmuskel.* Das der Yohimbeherinde entstammende Yohimbin vermindert die Zahl der Kontraktionen aller 3 Herabschnitte (negativ chronotroper Effekt); ebenso verändert dasselbe die mechanische Leistungsfähigkeit der Kammer in inhibitorischem Sinne (negativ inotrope Wirkung). Es werden durch Yohimbin die vier Kardinalfunktionen des Herzmuskels „der Zeit u. Stärke nach jeweilig verschieden u. voneinander unabhängig“ zeitweise in entgegengesetztem Sinne beeinflusst. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1906. Supplement II. 391—410. 31/12. 1906. Berlin. Physiol. Inst. Spec.-physiol. Abt.) BRAHM.

W. Salant, *Der Einfluß von Alkohol auf die Sekretion der Galle.* Bei Injektion von A. in den Kreislauf ließ sich eine schwach verminderte Gallensekretion feststellen. Vers., ob A. die Reizwrkg. von Ochsengalle auf die Leberzellen aufhebt, verliefen negativ. Die Resultate ähneln denen von CHITTENDEN, MENDEL und JACKSON, die nachweisen konnten, daß A. keinen direkten Einfluß auf die Speichelsekretion hat. Intravenöse Alkoholinjektionen verändern den Gehalt an festen Gallenbestandteilen nicht. Injektionen in den Magendarmkanal erzeugten starken Gallenfluß, sowie eine Erhöhung der festen Bestandteile. Die organischen wurden stärker vermehrt als die anorganischen. Die erhöhte B. von Galle nach Einführung von A. in den Magendarmkanal wird wahrscheinlich durch Sekretion veranlaßt. (Amer. Journ. of Physiology 17. 408—28. 1/12. 1906. New-York. Columbia Univ. Departm. of Physiol. Chem. College of Physicians and Surgeons.) BRAHM.

F. Müller, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Gefäßmuskulatur.* Vf. suchte zur Feststellung des Angriffspunktes eines Vasomotorengiftes die Frage nach der Wrkg. auf verschiedenartige Teile der Gefäßwand zu klären. Die Beobachtungen am

ausgeschnittenen, überlebenden Gefäßmuskel sind zu inkonstant, als daß sich ein bindender Schluß über die Angriffspunkte des *Adrenalins* an bestimmten Teilen der Gefäßwand ziehen ließe. *Atropin* beeinflusst schon in schwacher Verdünnung die kontraktile Substanz des Gefäßmuskels. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1906. Supplement II. 411—25. 31/12. 1906. Berlin. Physiol. Inst. Spez.-physiol. Abt.)

BRAHM.

Albert Müller, Beiträge zur Physiologie des Verdauungstraktes. 2. Mitteilung. Beobachtungen an normalen Hunden. Die Fleischverdauung geht im Magen des normalen Hundes regelmäßig ohne die Anwesenheit freier Salzsäure vor sich. Die Gesamtsäure erreicht insbesondere bei Fleischverdauung sehr hohe Werte, bei anderer Kost sind sie niedriger, durch gebundene HCl bedingt. (PFLÜGERS Arch. 116. 163—70. 14/1.)

RONA.

Albert Müller, Beiträge zur Physiologie der Verdauungsorgane. 3. Mitteilung. Die Folgeerscheinungen nach operativer Entfernung der Muskulatur vom Magen und Dünndarm des Hundes. Die operative Entfernung der glatten Muskulatur des Magens (vergl. A. KREIDL, PFLÜGERS Arch. 116. 159) führt beim Hunde zu bedeutenden Motilitätsstörungen, die die B. von starken Rückständen zur Folge haben können, zu Hyperacidität (Auftreten freier HCl) und vielfacher Hypersekretion. Am Dünndarm verläuft die Entfernung der Muskulatur langer Strecken fast symptomlos. (PFLÜGERS Arch. 116. 171—85. 14/1.)

RONA.

O. Kellner, Zur Kenntnis der Wirkung nicht eiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper. Polemische Bemerkungen auf die Erwidern von LEHMANN und VÖLTZ (PFLÜGERS Arch. 115. 448 u. 452; C. 1906. II. 140 u. 142). (PFLÜGERS Arch. 116. 203—6. 14/1.)

RONA.

J. Galimard und L. Lacomme, Über die Entstehung von Eiweißsubstanzen durch einen pathogenen Mikroorganismus auf Kosten chemisch definierter Körper (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 298 u. 349; C. 1906. II. 1078 u. 1275). Beim Wachstum von *Bacillus* der grünen Diarrhöe auf nur Glykokoll als N-haltige Substanz enthaltendem Nährboden konnte die Entstehung eines der Gruppe der Mucine oder Mucoide angehörenden Eiweißkörpers nachgewiesen werden (Zus.: C 44,97%, H 8,64%, N 11,77%, S 1,72%, O 32,9%); er gibt alle allgemeinen Eiweißrkk., wie die MILLONsche und Biuretrk.). Außerdem bildet er auf Kosten des glycerinphosphorsauren Calciums einen Fettkörper, wahrscheinlich Lecithin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1182—84. [24/12.* 1906].)

RONA.

L. Pénierès, Physiologische Wirkung des Euphorbiumharses. Injektion sehr geringer Mengen einer feinen Emulsion verursacht eine Dekongestionierung, eine Ischämie, während die Lymphgefäße stärker gefüllt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1195. [24/12.* 1906].)

RONA.

M. Mayeda, Über die Wirkung einiger Alkalien, Lithiumsalse und lithiumhaltiger Wässer auf die Magensaftsekretion. Legg. von Lithium carbonicum in Konzentrationen von 0,5%, 0,35%, 0,25% und Lithiumhydroxydlsg. in 0,16%, zeigen, im Gegensatz zu anderen alkal. Wässern, einen die Sekretion des Magensaftes steigernden Einfluß. Auch das Calcium carbonicum hat dieselbe Wrkg. (Biochem. Ztschr. 2. 332—38. 14/1. 1907. [30/11. 1906.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.)

RONA.

Paul Mayer, Über das physiologische Verhalten von Inosit. Zum Nachweis des Inosits ist die von E. SALKOWSKI modifizierte Form der SCHERER'schen Probe: die Substanz wird mit einigen Tropfen Chlorecalciumlg. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit HNO_3 befeuchtet und wiederum verdampft: rosenrote Färbung, zu empfehlen. — Verss. an Kaninchen zeigten, daß dem Inosit eine glykogenbildende Funktion nicht zugeschrieben werden kann. Ferner ergab sich, daß nach Inositrufuhr von Kaninchen bisweilen eine rechtsdrehende organische Säure ausgeschieden wird, die FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert, nicht gärt und ein in W. l. durch absol. A. fällbares Bariumsals liefert. — Ein Teil (2–2,4%) des per os eingeführten Inosits entgeht der Oxydation und kommt im Harn zur Ausscheidung. Bei subcutaner Einführung ist die Menge des in den Harn übergehenden Inosits größer, 26,6–51,7%. (Biochem. Ztschr. 2. 393–403. 14/1. 1907. [17/12. 1906.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

ROMA.

Johann Feigl, Über das physiologische Verhalten des Periplocins. *Periplocin* Merck, aus geringer Menge w. (ca. 60°) W. umgelöst, erkalten gelassen, schm. bei 206° (korr.), Zersetzungspunkt bei 215°. Bildet verfilzte, dünne, lange Nadelchen, u. Mk. feine Prismen. In A., Amylalkohol ll., weniger l. in Ä., Chlf., unl. in Bzl., P.Ae. Ist optisch-aktiv, rechtsdrehend. Mit kons. H_2SO_4 wird es rosa, dann violett, nach 20 Minuten tief indigblau. Zwecks Spaltung wurde 1 g Substanz mit 22 ccm H_2SO_4 von 5% im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 105° erhitzt. Die wss., von H_2SO_4 befreite und eingeengte Lsg. zeigte energische Reduktion, TOLLENS'sche und SEELIWAJNOW'sche Rk. sind negativ. Durch Kochen mit Phenylhydrazinacetat gewonnenes Osazon schm. bei 204° (korr.). — Zur toxikologischen Unters. kam die Substanz in 0,5-, 1- und 10%iger Lsg. Die Verss. an Mäusen, Ratten, Meer-schweinchen und Kaninchen zeigen, daß das Periplocin ein starkes Herzgift ist. (Biochem. Ztschr. 2. 404–14. 14/1. Berlin. Exper.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.)

ROMA.

Hugo Meier, Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Arecolins auf den Organismus. Das *Arecolin* ruft ähnlich wie das Pilocarpin eine Vermehrung der Speichelsekretion hervor. An Fröschen erzeugen Giftmengen von 0,0005 mg allgemeine Lähmung, die Herztätigkeit wird sehr verlangsamt. Giftmengen von 0,5 mg rufen Reflexkrämpfe hervor, das Herz zeigt schwere Bradykardie und bleibt alsbald in Diastole stehen. Frösche u. Schildkröten, mit kleinen Dosen (0,0005 mg) vorbehandelt, vertragen nach ca. 10 Minuten die größten Giftmengen ohne diastolischen Herstillstand. Dies läßt eine Wrkg. des Alkaloids auf den Vagus vermuten, dementsprechend hebt auch Atropin die Wrkg. des Arecolins bis zu einem gewissen Grad auf. An Säugetieren ruft das *Arecolin* Krampfanfälle u. allgemeine Lähmung hervor. Die Herztätigkeit wird sehr verlangsamt, der Blutdruck sinkt. Es lähmt die Herzentigungen des Vagus. (Biochem. Ztschr. 2. 415–20. 14/1. 1907. [20/12. 1906.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.)

ROMA.

Oskar Horner, Zum Verhalten des Phytins im Organismus. Vf. untersuchte, ob das *Phytin* das Calciummagnesiumsalz der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (vergl. POSTERNACK, C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 439; C. 1903. II. 796) beim Hund u. Kaninchen resorbiert wird, u. ob sich nach Verabreichung eine Retention von Phosphor im Körper nachweisen läßt. Wie die mitgeteilten Tabellen zeigen, erfährt die Phosphorsäure des Harnes nach Phytindarreichung eine ansehnliche Steigerung, die sich noch in die Nachperiode hin erstreckt, andererseits steigt auch der Phosphorgehalt der Faeces (beim Hund) erheblich, ein Zeichen, daß die Resorption unvollständig erfolgt ist. Durch weitere Verss. muß das gestellte Problem

noch weiter verfolgt werden. (Biochem. Ztschr. 2. 428—34. 14/1. 1907. [20/12. 1906.] Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.) RONA.

Henri Michéels, *Einfluß der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze*. Verss. an Weizenkörnern bestätigen die an Seetieren gewonnenen Ergebnisse von J. LOEB, die Abschwächung der Giftigkeit von NaCl-Lsgg. durch Zusatz von Salzen zweiwertiger Metalle (Ca, Sn, Mg, Zn, Pb, Ba) betreffend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1181—82. [24/12. 1906.]) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fritz Kirstein, *Über ein neues Formaldehydpräparat „Autan“ zur Raumdesinfektion*. Vf. hat mit dem Autan (vergl. EICHENGRÜN, Z. f. angew. Ch. 19. Nr. 33; C. 1906. II. 1135; ferner WESENBERG, S. 420), und zwar nach der älteren Vorschrift der Elberfelder Farbenfabriken, Desinfektionsverss. angestellt. Die Desinfektionswrgk. war eine unsichere und unzureichende und konnte sich nicht mit derjenigen messen, die mit Hilfe der bekannten App. von FLÜGGE, PROSKAUER, SCHNEIDER u. a. zu erzielen ist. Ebenso wenig glückten Desinfektionsverss. in mit infizierten Kleidern versehenen Schränken. Es ist möglich, daß man mittels der neueren, von genannter Fabrik herausgegebenen Vorschriften und mit den diese Vorschriften betreffenden Autanpackungen günstigere Effekte erzielen kann. Den unbefriedigenden Erfolg könnte man auf die etwaige ungenügende Entw. von Formaldehyd oder von Wasserdampf oder von beiden, auf ungleichmäßige Verteilung der Formaldehydwasserdämpfe im Raume, endlich auf das Fehlen der Abdichtung zurückführen. Die Kosten des Autanverf. sind viel höhere als die anderer Formalinverf.; das Autan wird nur in ganz besonderen Fällen am Platze sein. (Z. f. Medizinalbeamte 1907. Heft 2. Lippstadt. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Balland, *Die Verteilung des Phosphors in den Nahrungsmitteln*. (J. Pharm. Chim. [6] 25. 9—12. — C. 1907. I. 365.) RONA.

L. Hoton, *Über charakteristische Eigenschaften der Butter*. Der Unterschied der Refraktometersahl von Butter und daraus isolierter Fettsäuren beträgt 10—11°, bei Margarine 13—14° und bei Cocosfett 15—16°; die Zahlen können vielleicht zur Aufdeckung von Fälschungen dienen. — Die RMZ., ORSMEYER, VALENTA- und Refraktometersahl sind in den fl. und halbf. Anteilen derselben Butter fast gleich, während die BURSTYNSche Zahl bei den ersteren wesentlich höher als bei den letzteren ist. — Lange Berührung mit Luft übt keinen Einfluß auf diese Zahlen aus. — Mehrere Buttersorten, welche längere Zeit aufbewahrt waren, gaben keine gleichmäßigen Resultate. (Rev. intern. falsific. 19. 115—16. Juli-Aug. 1906.) DITTRICH.

Enrico Pantanelli, *Weinbereitung mit Disulfit und dem Reinfement Lambrusco*. Vf. hat aus Lambruscowein, bereitet aus Trauben von Lambrusco bei Modena, Reinfemente (Sorbara, Colombaro, Mivandola, Valentini rosso, Soliera, Saliceta, Corlo-Hufen) gezüchtet, die er näher charakterisiert. Die mit Reinhefe bei Ggw. von Disulfit vergorenen Weine haben sich gegenüber den spontan vergorenen Weinen als reicher an A., an nicht flüchtigen Säuren, Extrakt u. Tannin, ärmer an flüchtigen Säuren, Ditartrat und Glycerin erwiesen. Der höhere A-Gehalt erklärt sich, weil die Glucose nicht von fremden Organismen in Säuren etc. zerlegt wird, ebenso erklären sich die anderen Abweichungen aus der größeren Reinheit der

Gärung. Die größere Menge des Extraktes ist darauf zurückzuführen, daß Pektin-substanzen u. organische Ca-Verbb. bei Ggw. von SO_2 leicht in Lag. gehen; ebenso wird infolge Absorption des im Most gel. O durch das SO_2 das Tannin gegen Oxydation geschützt. Ferner zerstört SO_2 die natürlichen Oxydassen der Trauben oder des vorhandenen Schimmels. Verschiedene Fragen bedürfen noch der Entscheidung, so die der anzuwendenden Hefen u. a., doch gibt Vf. auf Grund seiner bisherigen Verss. eine geeignete Methode mit einer an KHSO_5 gewöhnten Reinhefe zur Bereitung von Lambruscowein an. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 543—59. [Juli] 1906. Rom. Station für Pflanzenpathol.) ROTH-Cöthen.

J. Mc Crae, Nicotin in südafrikanischem Tabak. In Tabaken verschiedener Gegenden Transvaals und anderer Teile Südafrikas wurde der Nicotingehalt nach KISSLING (Chem.-Ztg. 28. 775. C. 1904. II. 860) bestimmt. Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Resultate geht hervor, daß einzelne Sorten zwar nicotinreich sind, die ärmeren aber überwiegend vorkommen. (Chem.-Ztg. 31. 45—46. 16/1.)

FRANZ.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Specialitäten. *Blaudium* wird ein nach dem Verf. des DRP. Nr. 178878 durch Umsetzung von FeSO_4 mit Alkalidicarbonaten in Ggw. von Glycerin oder Zuckersirup dargestelltes Eisencarbonatpräparat genannt. — *Helgotan* ist eine in W. unl. Methylen-Tanninverb., welche an Stelle von Tannoform angewendet werden soll. — *Piscin* ist ein Lebertransersatz. — *Antison* werden Anästhesintabletten genannt. — *Xyol* ist ein Konkurrenzpräparat des Lysoforms; *Kaliol* heißt ein 10% Xyol enthaltendes Seifenpulver. — *Novargan* kommt jetzt in einer Form in den Handel, die sich durch größere Reizlosigkeit, eine leicht adstringierende Wrkg. und eine gelbliche, im auffallenden Licht fluoreszierende Färbung seiner Lagg. von dem älteren Präparat unterscheidet. — *Sulfofenol* ist das Ammoniumsals der Sulfosäure eines mit 8 angereicherten, aus bituminösem Schiefer gewonnenen Rohöles. — *Tannisol* ist ein Kondensationsprod. aus Formaldehyd und Tannin, ein rötlichbraunes, geruch- und geschmackloses, in W. unl., in Alkalien und Alkalicarbonaten l. Pulver. — *Beta-Sulfofopyrin* ist eine Verb. der Sulfanilsäure mit Antipyrin, ein säuerlich schmeckendes, in w. W. ll. Pulver. — *Paranol* ist eine Salbengrundlage, die aus fl. oder festem Paraffin und W. mit Zusätzen von Wollfett, Wachs oder Walrat besteht. — *Chirosotor* ist eine Lag. verschiedener wachs- und balsamartiger Stoffe in CCl_4 , welche als Schutz gegen Ansteckung bei Operationen etc. Verwendung finden soll. — *Aspirophren* ist nach ZERNIK ein Gemisch aus molekularen Mengen von Salicylsäure und Monoacetylphenocoll, *Formurol* ein solches aus etwa 37,5 Tln. Hexamethylentetramin mit 62,5 Tln. eines Gemenges von neutralem und saurem Natriumcitrat. — *Chelafinum muriaticum solut.* heißt die 1%ig. Lag. eines Nebennierenpräparates, welche in chemischer und physiologischer Beziehung einer gleich starken Adrenalinlag. entspricht. — *Novaspirin* ist der Methylencitronensäureester der Salicylsäure, weißes, schwach säuerlich schmeckendes Pulver, fast unl. in W., ll. in A. — *Ovet-Bäder* sind Badesusätze von Natriumperborat und Manganborat, welche pro dosi 22 l. ozonhaltigen O entwickeln. — *Viscolan*, eine Salbengrundlage, enthält als Grundsubstanz gereinigtes Viscin und stellt eine fast geruchlose, gelblichgrüne, fadenziehende M. vor. — *Cystopurin* ist nach BERGELL ein Doppelsalz aus Natriumacetat und Hexamethylentetramin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ziemlich geschmacklose, weiße, spießige Krystalle, ll. in k. W. — *Formamint* (C. 1904. II. 1004) stellt nach HARRISON in reinem Zustande eine lockere Verb. von Lactose und Formaldehyd,

$C_{15}H_{21}O_{11}(OH_2O)_6$, dar; farblose, äußerst hygroskopische Krystalle, F. 88° nach vorherigem Sintern. — *Ischämmin* ist eine gebrauchsfertige Adrenalinlg. — *Levurinos* ist durch kalte Luft getrocknete Bierhefe, deren Zellen intakt geblieben sind. — *Theolactin* ist ein Doppelsalz aus Theobrominnatrium und Natriumlactat, weißes, hygroskopisches Pulver von bitterem Geschmack. — *Tylmarin* wird Acetyl-o-cumarsäure genannt, farblose, in W. swl. Krystalle von der Wrkg. der Acetylsalicylsäure. — *Udrenin* enthält als wirksame Bestandteile β -Eukain und Adrenalin. — *Zimphen* ist das Na-Salz der m-Oxyceyansäure, gelbe Krystalle, ll. in A., l. in Natriumacetatlg. und Alkalien, swl. in k. W., F. 224° , zers. sich oberhalb dieser Temperatur, Geruch aromatisch, Geschmack bitter. Vermehrt die Sekretion der Magen- und Darmdrüsen und wirkt gleichzeitig als Magen- und Darmantisepticum. — *Erosan* ist Äthylmorphin enthaltendes Sirosol. — *Nastin* nennen DEYCKE und RESCHAD einen reinen, krystallisierbaren Fettstoff der Leprabacillen, der sich zu Immunisierungswecken, sowie als Heilmittel gegen die Lepra bewährt hat. — *Tebeceidin* wird aus den Kulturen derjenigen Spaltpilze gewonnen, die im Sputum, Blut, Harn und Schweiß von Phthisikern vorkommen; schwach alkoholhaltige, gelbliche Fl. (Pharm. Zeitung 51. 1054—55. 28/11. 1074. 5/12. 1085. 8/12. 1096. 12/12. 1105. 15/12. 1118. 19/12. 1127. 22/12. 1906; 52. 8—9. 2/1. 48—49. 16/1. 77—79. 26/1. 1907.) DÜSTERBEHN.

H. Cormimbœuf und L. Grossmann, *Unterscheidung der verschiedenen pharmaceutisch verwendeten Benzoesäuren*. Auf die Bemerkungen BELLONIS (Ann. Chim. anal. appl. 11. 370; C. 1906. II. 1862) zu ihren Mitteilungen (Ann. Chim. anal. appl. 11. 243; C. 1906. II. 812) entgegnen die Vff., daß die Vorschriften der verschiedenen Pharmakopöen zur Prüfung der Benzoesäure verschieden sind und auch von ihren eigenen Vorschriften wesentlich abweichen; erst beim Erhitzen größerer Mengen S. (5 g) mit der gleichen Quantität trockener Soda lassen sich geringe Cl-Mengen ermitteln; äußerst charakteristisch ist ferner der Geruch beim Erwärmen mit soda-haltigem W. Wenn in Harzbenzoesäuren Cl gefunden wurde, so rührt dies von der bei der Verarbeitung der Harze nicht genügend entfernten Salzsäure her; organisches gebundenes Cl ist jedoch nach den langjährigen Erfahrungen der Vff. nie vorhanden. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 462—64. 15/12. 1906.) DITTRICH.

Louis Buttin, *Beitrag zur Kenntnis der officinellen Fluidextrakte*. Vf. hat den Trockenrückstand und Aschegehalt von 21 officinellen Fluidextrakten bestimmt. (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 848—49. 22/12. 1906. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Luigi Colomba, *Krystallographische Beobachtungen über einige Mineralien von Brosso und Traversella*. Im Anschluß an seine Mitteilungen über den Scheelit von Traversella (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 281; C. 1906. I. 1457) gibt Vf. krystallographische Daten über: a) den *Villarsit* von Traversella, bekanntlich ein Magnesiumeisenhydro-silicat, krystallographisch völlig identisch mit Olivin, b) den *Siderit* von Traversella, c) den *Chalkopyrit* von Traversella. Die Krystalle waren höchstens 3—4 mm groß; einzelne größere waren zu Messungen völlig ungeeignet, da sie auf der Oberfläche von einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd bedeckt waren. d) die *Blende* von Traversella, gelb bis braune Krystalle, die durch einen gewissen Reichtum an Formen auffallen, e) den *Bleiglanz* von Traversella u. Brosso; besonders in der erstgenannten Lokalität über 5 cm hohe Krystalle, f) *Arsenopyrit*

von Brosso und Traversella, g) *Tetraedrit* von Traversella und h) *Cerussit* von Traversella. Bestiglich der beobachteten Formen und der Winkelmessungen sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 636—44. 18/11. 1906. Turin. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Federico Millosevich, *Bemerkungen zur Mineralogie Sardiniens. Das Vorkommen von Asurit in Castello di Bonveì bei Mara und einige Beobachtungen über die Bildung natürlicher Kupfercarbonate.* Vf. beschreibt zunächst die schon vielfach geschilderten VV. von Metallen in den Trachitfelsen des nordöstlichen Sardiniens, insbesondere das V. von *Asurit*, *Baritin*, *Malachit*, *Chalkopyrit* und *Bornit*. Malachit ist beständiger als Asurit, aus dem er durch Austausch von CO₂ gegen W. entsteht. Behufs künstlicher Darst. dieser Mineralien hat Vf. 1 g von Kupferchloridhydrat (mit 2 Mol. Krystallwasser) in einem Glasrohr von etwa 1 cm Durchmesser mit einer Schicht von fein gepulvertem Kaolin (etwa 1 cm) überdeckt und darauf 2 g gepulvertes Natriumcarbonat (mit 10 Mol. W.) gegeben, das Rohr zugschmolzen und im Ofen bei etwa 75—85° gehalten. Dabei ergab sich, daß sich Asurit bildet an den Stellen, wo die Mol. der Cuprilag. mit überschüssigem Na₂CO₃ zusammentreffen, während sonst Malachit entsteht, so besonders gegen das Ende des Rohres, das die CuCl₂-Lag. enthält. Läßt man nach mehrstündigem Erhitzen auf 80° das Rohr mehrere Tage verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich weiter Malachit, in den der Asurit zum Teil überzugehen scheint. Dieser Vers. bestätigt die Angabe von BECQUEREL (C. r. d. l'Acad. des sciences 63. 1), wenn auch Vf. keine bestimmten Temperaturgrenzen für die B. von Asurit annimmt. Jedenfalls ist wohl zur B. von Asurit in der Natur die Ggw. von CO₂ und überschüssigem Carbonat gegenüber dem Kupfersalz erforderlich. Ferner begünstigt das V. von viel Ton im Kalkstein die Asuritbildung, weil dadurch die Kupfersalze nur langsam und in geringen Mengen in Rk. treten können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 732—40. 2/12. 1906. Sassari Mineral Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

P. Walden, *Optische Aktivität und Entstehung des Erdöls. II.* (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 391; C. 1906. II. 154). Der Vf. bringt in Gedanken und experimentellen Unterss. eine weitere Begründung seiner früheren Darlegungen. Er scheidet von den bekannten Hypothesen der Erdölbildung diejenigen aus, welche für eine optisch-aktive *Naphtha* gegenwärtig nicht in Betracht kommen (d. h. die auf ein anorganisches Rohmaterial zurückgreifenden Hypothesen). Die andere Kategorie der Hypothesen setzt sich aus allen denjenigen zusammen, die ein präexistierendes aktives Material als Muttersubstanz des Erdöls annehmen. Die Trennung, ob ausschließlich animalische oder nur vegetabilische organische Substanz durch ihre Umwandlung *Naphtha* gab, hält er für unzweckmäßig. Er behauptet mit ENGLER, daß in der Natur pflanzliche und tierische Muttersubstanz sich mischen und beide zur *Petroleumumbildung* je nach den äußeren Verhältnissen mehr oder weniger beigetragen haben werden; er mißt jedoch, mit Rücksicht auf den größeren Reichtum an stark optisch-aktiven Stoffen in der Pflanzenwelt, der Pflanzensubstanz einen höheren Beteiligungsgrad bei. Im Gegensatz zu ENGLER nimmt er aber an, 1., daß an der Petroleumumbildung die Gesamtschubstanz untergegangener pflanzlicher oder tierischer Organismen teilgenommen hat, 2., daß die Umwandlung dieser optisch-aktiven Muttersubstanz in optisch-aktives Erdöl unter Erhaltung von optisch-aktiven asymmetrischen C-Atomen bei erhöhtem Druck und gesteigerter Temperatur durch „huminstoffartige Stoffe“ hindurch unter Mitwirkung von Katalysatoren sich vollzogen hat, 3., daß die Verschiedenheit der einzelnen natürlichen Erdöle nicht allein durch die Verschiedenheit dieser äußeren Bildungsfaktoren, sondern auch durch die verschiedene Natur und Menge der Muttersubstanzen bedingt ist.

Aus der Begründung dieser Auffassung sei herausgehoben: Gegenüber ENGLER (Chem.-Ztg. 30. 711; C. 1906. II. 1017): Der Schwerpunkt der Auffassung des Vf. liegt nicht in der Rechtsdrehung der Naphtha, sowie derjenigen der organischen, vegetabilischen Fossilien und der Pflanzenstoffe der Gegenwart — dies ist nur ein beachtenswertes Zusammentreffen —, sondern in der Tatsache der optischen Drehung überhaupt. Wenn man mit ENGLER annähme, daß eine künstliche Synthese des Erdöls aus inaktivem Material unter Entstehung der Aktivität im Reaktionsprod. zu denken und diese allen unseren Laboratoriumsverss. (B. nur optisch-inaktiver, racemischer Prodd. aus inaktiven) entgegenstehende Annahme durch die Jahrtausende währende Rk. und gewisse subtile Wirkungen als möglich denkbar sei, so käme jede Art von Muttersubstanz in Betracht, falls sie befähigt wäre, Prodd. zu liefern, die dem Erdöl ähneln; und es wäre die Carbid- und jede andere aufgestellte Hypothese gleichberechtigt mit den organischen oder sogar diesen noch vorzuziehen. Dann wäre auch ein kosmischer Ursprung des Erdöls denkbar. Eine derartige Hypothese ist z. B. folgende: In der Urzeit konnten im Weltraum wie gegenwärtig Kohlenwasserstoffe (Acetylen), Cyan und H vorkommen. Acetylen und Cyan verbanden sich als endothermische Verbb. bei der fortschreitenden Abkühlung und Stabilisierung der Erdrinde mit H zum fl. Erdöl.

Zur Möglichkeit der in langer Zeit erfolgenden, resp. spontanen Entstehung der Aktivität in einem inaktiven Flüssigkeitsgemisch berichtet Vf. über folgende Erfahrungen: *Destillate* von kaukasischer *Naphtha* oder Erdöl von Ulzen gaben bei der Umfraktionierung nach 10 Jahren vollkommen inaktive Destillate; *Fuselöle* aus Sibirien zeigten bei 10jährigem Stehen keine B. von akt. Amylalkohol und Amylaldehyd, rac. *Amylalkohol* hatte nach 12 Jahren seine Inaktivität vollkommen beibehalten. Dagegen hatte bei *l-Brombernsteinsäurediäthylester* ($\alpha_D = -45,5^\circ$) nach 6jährigem Stehen die Drehung abgenommen ($\alpha_D = -7^\circ$), desgl. bei *Bromacetyläpfelsäuredipropylester* ($\alpha_D = 29,35^\circ$) nach 10 Jahren ($\alpha_D = -28,35^\circ$) etc. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1416; C. 98. II. 175, u. WERNER, Stereochemie 1904. 50), tatsächlich entspricht die inaktive, rac. Mischung dem Endzustand, nach welchem jedes aktive Individuum bei einer Umwandlung strebt. — Über die (rein physikalischen) Wirkungen der Energiefaktoren gilt folgendes: Druck, Temperatur und Erdmagnetismus können keine bleibende Deformation des Mediums hervorrufen, noch viel weniger kann hierbei eine asymm. Gruppierung innerhalb der Molekeln, also eine bleibende optische Aktivität erzielt werden. Zur Erklärung der Möglichkeit der Entstehung einer dauernden Asymmetrie in der Molekel, wenn letztere bei gleichzeitiger Druck- und Temperaturwrk. aus Spaltstücken oder durch Anlagerung in dem deformierten Medium synthetisch entsteht (vgl. ENGLER, a. a. O.), liegen noch keine Tatsachen vor, durch Elektromagnetismus sind noch keine optisch-aktiven Körper aus inaktiven entstanden, selbst dann nicht, als noch polarisiertes Licht als zweiter Faktor wirkte.

Als Belege für eine entsprechend große Lebensdauer des optisch-aktiven, asymm. C-Atoms, besw. für die Fortdauer der optischen Aktivität unter Berücksichtigung der geologischen Zeitperioden u. der stattgefundenen chemischen Umwandlung der organischen Materie dienen weitere, die früheren ergänzenden Bestst. an Jahrtausende alten vegetabilischen Fossilien: *Destillationsprod. von Bernstein* (Kp_{25} , etwa 300°), gelbes, dickes Öl, $[\alpha]_D$ in absol. A. $+19,0^\circ$ (*Bernsteinöl*); *Rhetinit*, $C_{11}H_{20}O$, in Alkohol-Hexan $[\alpha]_D = +22,5^\circ$; *Braunkohlenbitumen*, in Benzoltoluol $[\alpha]_D = +10^\circ$; *Braunkohlenteeröl* (nach KREY und FISCHER), stark rechtsdrehend. Diese aktiven Verbb. der Vorseit sind aromatische KW-stoffe und O-Verbb. mit aromatischen Kernen (kondensierte Benzolderivate, terpen- und campherartige Verbindungen), welche Klassen sich durch Beständigkeit auszeichnen und beim gewaltsamen Abbau (Druckdestillation, trockene Destillation) der zusammengesetzten organischen

Körper entstehen. Da dieselben Körper optisch-aktive Endprodukte des in geologischen Zeiten sich vollziehenden Abbaues der einstigen Flora sind, so schließt Verfasser, daß kondensierte Benzol- und Naphthenabkömmlinge mit hohem Kp. die Träger der optischen Aktivität des Erdöles sind. Das Zusammentreffen der Rechtsdrehung bei vegetabilischen Fossilien u. der Naphtha ließe sich dadurch erklären, daß, wie beim Aufbau der vegetabilischen Substanzen in der Zelle die rechtsdrehende Modifikation (Cellulose, Zucker etc.) die bevorzugte ist, das gleiche Verhältnis auch beim natürlichen Abbau derselben Substanzen obwaltet.

Von ähnlicher Zus. wie Erdöl sind Braunkohlen- und Steinkohlenteeröl. Diese Tatsache, sowie die Tatsache des gemeinsamen Auftretens, besw. der direkten B. von Erdöl aus Steinkohle, der Umbildung von vegetabilischer Substanz in erdöl-ähnliche Prodd. bei zahlreichen Algenarten beweisen eindeutig den genetischen Zusammenhang zwischen Erdöl u. Pflanzensubstanz, u. Vf. denkt sich den Bildungsvorgang des Erdöles aus vegetabilischen Substanzen folgendermaßen: Begünstigt durch Boden- u. klimatische Verhältnisse bildeten sich in verschiedenen Zeitperioden an verschiedenen Orten der Erdoberfläche riesige Ablagerungen von Pflanzen und „Pflanzentieren“, z. B. Leichen von Diatomeen und Algen, welche Pflanzenwachs lieferten, sowie Nadeln, Blätter, Zweige, Früchte, Wurzeln und junge Stämme von Pflanzen, welche durch ihre Fähigkeit zur B. von äth. Ölen, Harzen, Balsamen u. a. ausgezeichnet sind. Durch Fermentationsvorgänge unter Mitwirkung von W., besw. durch Fäulnis u. Verwesung trat eine Loslösung der stabilsten O- (u. N-) haltigen Radikale ein, bei Erhaltung der stabilsten, asymm. (aktiven) Atome. Aus den labilen Körpern (Chlorophyll, Cellulose und Hemicellulose, Zuckern u. Gummiarten, Pektin und Proteinsubstanzen) entstanden C-reiche „humini- u. ulminartige“ Stoffe; die Fette spalteten sich (durch W. und Enzyme) in Fettsäuren, die äth. Öle verharzten zum Teil oder hielten sich unverändert. So entstanden Riesenlager von organischem Pflanzenschlamm, der von W. geschieden, von tieferen Erdschichten aufgenommen und einer allmählichen, Jahrtausende dauernden Umbildung in Erdöl unterworfen wurde, indem Druck und Wärme jene chemischen Prozesse leiteten. C-reiche Körper, Metalle, Metalloxyde usw. wirkten hierbei als Katalysatoren. Infolge des allmählichen Verlaufes dieser Prozesse u. infolge des hohen Druckes bei relativ niedriger Temperatur blieb eine B. von freier Kohle aus, und das resultierende Erdöl bildete eine kolloidale Lsg. von C-reichen (huminiartigen) Stoffen in KW-stoffen. Natur u. physikalische Eigenschaften (braunschwarze bis gelbe Farbe, Lichtabsorption und Durchlässigkeit, Zähigkeit etc.) des Erdöles schwanken sowohl in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial, als auch je nach den Bildungsbedingungen (Zeit, Druck und Temperatur), sowie je nach der Menge der kolloidalen Bestandteile. (Chem.-Ztg. 30. 1155—58. 21/11. 1167—70. 24/11. 1906. Riga.)

BLOCH.

Analytische Chemie.

A. Kleine, *Neues Absorptionsgefäß für Orsatapparate*. Das neue Gefäß ist so eingerichtet, daß das zu untersuchende Gas die Absorptionsflüssigkeit durchdringen muß und abgesaugt wird, ohne daß hierbei Hähne zu bedienen sind, da die Wegregulierung für das Gas durch drei Ventile erfolgt; es kann in jeden Orsatapp. eingesetzt werden. Man bezieht es bei STRÖHLEIN & CO., Düsseldorf. (Stahl u. Eisen 26. 1385. 15/11. 1906.)

FRANZ.

A. Kleine, *Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung*. (Z. f. anal. Ch. 46. 38—40. Jan. — C. 1906. II. 1868.)

HAHN.

F. Löhnis und A. E. Parr, *Zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung. III.* (Vergl. Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 12. 262; 14. 1; 15. 361; C. 1904. II. 560; 1905. II. 842; 1906. I. 954.) In der vorliegenden Abhandlung wurde unter Heranziehung verschiedener Peptone (WITTE, MERCK, SCHERING), von Knochen-, Horn- und Blutmehl, mittels Bodenextrakt die „Fäulniskraft des Bodens“ geprüft. Die Verss. zeigten zunächst, daß keine durchgreifende Übereinstimmung in der Zers. der erwähnten Substanzen vorhanden ist, daß zwar die B. von NH_4 aus Pepton SCHERING u. WITTE, aus Pepton MERCK u. Knochenmehl, sowie aus Horn- u. Blutmehl einen mehr oder minder ähnlichen Verlauf aufwies, daß aber andererseits die beiden erstgenannten Peptonsorten sich von den übrigen 4 Substanzen insofern scharf unterschieden, als sie zu Beginn des Sommers ein schroffes Ansteigen der Intensitätskurve zeigten, während die übrigen 4 Kurven im Winter wie im Sommer nur wenig von der Horizontalen abwichen. Vor Eintritt des Winters stieg der Zersetzungsgrad bei allen 3 Peptonsorten, sank dagegen bei allen organischen Düngemitteln. Eine generelle „Fäulniskraft“ des Bodens existiert demnach nicht; es muß vielmehr von Fall zu Fall geprüft werden, wie in dem betreffenden Boden unter den wechselnden Einflüssen der Jahreszeit, der Temperatur und des Feuchtigkeitsgehaltes die Zers. der verschiedenen organischen Düngemittel verläuft.

Nach allen Beobachtungen kann man annehmen, daß bei der Prüfung auf die Fäulniskraft die Verwendung von 10% Erde die zuverlässigsten Resultate gibt; ebenso liegt kein Grund vor, von der bisher von fast allen Autoren angewandten Temperatur (20°) abzuweichen. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 518—28. 7/12. [6/10.] 1906. Leipz. Bakteriolog. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Arthur Staehler, *Über einige neuere Fortschritte in der quantitativen Elektroanalyse.* Verfasser stellt kurz die in den letzten drei Jahren auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten zusammen und bespricht insbesondere Geschichte, Apparat und Versuchsbedingungen der Methoden zur Best. und Trennung von Metallen mit Fällung an rotierenden Pt-Elektroden und Hg-Kathoden, sowie zur Best. von Anionen (HNO_3) u. Salzen an rotierenden Ag-Anoden u. Hg-Kathoden. (Chem.-Ztg. 30. 1203—4. 5/12. 1221—23. 8/12. 1906.)

HAHN.

Arthur Fischer, *Elektroanalyse mit Anwendung intensiv bewegter Elektrolyte.* Vf. bemerkt zu den Ausführungen STAEHLERS (vgl. vorst. Ref.), daß dieser die aus dem Laboratorium CLASSENS, der zuerst auf die Bedeutung einer intensiven Bewegung der Elektrolyten hinwies, hervorgegangenen Arbeiten über diesen Gegenstand nicht genügend berücksichtigt habe. Er gibt kurz die Resultate dieser sowie einer Anzahl weiterer Arbeiten an, die demnächst in einer bei ENKE in Stuttgart erscheinenden Monographie zusammenhängend dargestellt werden. Betreffs der Einzelheiten über die Apparatur, das Theoretische und die Bestimmungs- u. Trennungsmethoden der Metalle muß auf das Original u. obige Monographie verwiesen werden. (Chem.-Ztg. 31. 25—27. 9/1.)

HAHN.

Arthur Fischer, *Elektroanalyse der Metalle.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen FÖRSTERS über den gleichen Gegenstand (vgl. S. 62). Die Anwendung schwefelsaurer Legg. in der Elektrolyse ist schon sehr alt und nur deswegen bisweilen verlassen worden, um gleichzeitig eine Trennung von anderen Metallen zu ermöglichen. Quantitative Reduktion des Zn ist dem Vf. und STEINSCHNEIDER in einer Nickelschale bei Zusatz von 6—8 g K_2SO_4 auf 120 ccm gelungen. Cu ist sehr gut aus HNO_3 -haltiger Legg. abzuschcheiden, Cu u. Fe lassen sich aus solchen Elektrolyten in 20 Minuten, wie STROM nachgewiesen hat, trennen. HNO_3 findet weiter

zweckmäßig Verwendung bei der Fällung des Ag, Hg, Bi, Pb. Die Netzelektrode ist außerdem nicht unbedingt notwendig für Anwendung sulfatischer Legg. Fe, Ni, Ag, Au lassen sich in exakter Weise nur aus den von FÖRSTER verurteilten komplexen Salzen niederschlagen. Für Sb und Sn hat sich eine bessere Trennung als die aus deren komplexen Sulfosalzen bisher nicht finden lassen. Die von FÖRSTER gegebene Erklärung der C-Aufnahme als aus vorhandener Oxalsäure billigt Vf. nicht, er ist der Ansicht, daß der C aus dem Kohlensäurerest stammt. Cu kann aus KCN-Lsg. in 2 Stunden abgeschieden werden. (0,2940 Cu, 2,5 g KCN + 1 g KOH auf 100 ccm, 1,1 Amp. 3,5 Volt 60°.) Der Hauptwert der komplexen Legg. tritt auf bei der Trennung von Metallen, z. B. Ag von Cu, Sb, As, Zn. Die Schnelligkeit der von FÖRSTER beschriebenen Methoden wird heutigen Ansprüchen nicht mehr gerecht. Viel günstiger sind die mit bewegten Elektroden; als solche empfiehlt Vf. ein über einen pipettenartigen Glassylinder gezogenes Pt-Netz. Durch diese „Schnellektrolyse“ gelingt auch die Trennung des Cu von Zn, Ni, Fe, Pb, sowie des Fe, Ni (Co) von Cr und Al mit ca. 3,0 Amp. in weniger als einer halben Stunde mit größter Genauigkeit. (Z. f. angew. Ch. 20. 134–38. 25/1. 1907. [Nov. 1906.] Aachen. Anorg. u. elektrochem. Inst.) MEUSKER.

H. Schoorl, *Über Furbindatoren*. Vf. bespricht die sogenannte variierende Empfindlichkeit der Indicatoren. Vielfach werden andere Werte erhalten, je nachdem man die S. mit Lauge oder die Lauge mit S. titriert. Diesem Übelstand kann man abhelfen, wenn man in beiden Fällen bis zur selben Endfarbe titriert, z. B. Hellrosa bei Phenolphthalein. Eine andere Schwierigkeit ist die, daß bei der Titration von S. mit Lauge die Werte variieren, je nachdem man Phenolphthalein oder Methylorange als Indicator benutzt. Bei n. Titerflüssigkeit betrug die Differenz 1°, stieg aber bei Verwendung von $\frac{1}{100}$ -n. Leg. bis 11,5°. Auch hier kann man bessere Resultate erzielen, 4° Differenz bei $\frac{1}{100}$ -n. Lösungen, wenn man auf die Zwischenfarbe titriert, die Differenz der Werte kann aber sogar vernachlässigt werden, wenn man titriert, bis der Indicator dieselbe Farbe angibt, wie er sie reinem W. erteilt. Die Titration von schwachen Säuren aber z. B. Essigsäure in verd. Zustand liefert auch bei Beachtung dieser Vorschriften mit Phenolphthalein $\frac{1}{10}$ –1°, zu hohe Werte. Trotzdem aber wird man in diesem Falle mit Phenolphthalein als Indicator titrieren, weil der Farbumschlag scharf ist. Bei der Titration von schwachen Basen in verd. Zustand bedient man sich mit Vorteil des alkaliempfindlichen Indicators (Dimethylaminoazobenzol), wiewohl auch hier berücksichtigt werden muß, daß man, auf Wasserfarbe titrierend, das Alkali um 1° zu stark findet. Will man mit Lackmus titrieren, das in jedem Fall mehr als 1° zu niedrige Werte liefert, so nimmt man am besten den Umschlag von Violett in deutliches Rot als Endpunkt der Titration. (Chemisch Weekblad 3. 807–15. 29/12. [Dec.] 1906. Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Paul Heermann, *Nachweis und Bestimmung von Kocheals in Zinnchlorid*. Der NaCl-Gehalt der Chlorzinnpräparate schwankt zwischen 0 und 5, ja 6 u. 7%. Vf. hat vergleichende Verss. ausgeführt, um das NaCl mittels alkoh. HCl (gesättigte Leg. von HCl in 99,5%ig. A.), wss. HCl (1,10) und 96%ig. A. nachzuweisen, bzw. zu fällen. Er verwendete Chlorzinnlsgg. von 50 und 58° Bé., die er mit verschiedenen NaCl-Mengen versetzte und obige 3 Reagenzien einwirken ließ. Die in einer Tabelle zusammengestellten Beobachtungen zeigen, daß alkoh. HCl den beiden anderen Fällungsmitteln bei weitem vorzuziehen ist, da sie schon einen NaCl-Gehalt von 0,1% anzeigt. 96%ig. A. ist gänzlich ungeeignet, und wss. HCl läßt erst einen höheren NaCl-Gehalt erkennen. Auf Grund dieser Verss. ließ sich eine quantitative NaCl-Best. im SnCl₄ aufbauen, indem man das NaCl mit alkoh. HCl

vollständig abscheidet, filtriert, mit absol. A. auswäscht und nach dem Lösen in W. mit AgNO_3 titriert. (Chem.-Ztg. 31. 27—28. 9/1.) GERTZ.

A. Löb, *Zur Untersuchung von Bariumsuperoxyd*. Zur Best. des aktiven O, bezw. des BaO , im technischen Bariumsuperoxyd ist die bei H_2O_2 u. Na_2O_2 übliche Titration mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. nicht möglich, da die Fällung von BaSO_4 die Substanz anscheinend einschließt und der weiteren Einw. des KMnO_4 entzieht. Es wurde daher versucht, die Titration in schwach salzsaurer Lsg. durchzuführen.

Bei Verwendung einer solchen Menge HCl , die hinreicht, einerseits das BaO , zu lösen, andererseits die zur Titration nötige S. zu liefern, ergab sich, daß ohne Zusatz von MnSO_4 innerhalb der Versuchszeit ein Freiwerden von Cl, sowie eine Umsetzung des KMnO_4 mit überschüssiger HCl nicht oder nur in unwesentlichem Maße erfolgt, wenn die S. genügend verd. (ca. $\frac{1}{4}$ -n. bis $\frac{1}{2}$ -n.) ist, während bei Verwendung von zu kons. S. (1 Tl. HCl von D. 1,124 auf 2,5 Tle. W.) eine Umsetzung stattfand. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn je 1 g Bariumsuperoxyd in 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl völlig gelöst, darauf 10—30 ccm einer 10%ig. MnSO_4 -Lsg. zugesetzt wurden und ohne Rücksicht auf die entstehende Fällung mit ca. $\frac{1}{4}$ -n. KMnO_4 titriert wurde. Zum Vergleich diente folgende jodometrische Methode: 0,5 g Bariumsuperoxyd wurden mit 50 ccm W. u. 5 ccm HCl (D. 1,124) in Lsg. gebracht u. nach Zusatz von 20 ccm 10%ig. KJ -Lsg. das freigewordene Jod mit einer nach VOLHARD mittels $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingestellten, ca. $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. titriert. Die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen stimmen für technische Zwecke genügend überein. Die jodometrische Methode hat den Vorteil, daß der Titer der Thiosulfatlsg. ohne Neuabwägen der Ursubstanz leicht kontrolliert werden kann. (Chem.-Ztg. 30. 1275. 22/12. 1906. Biebrich a. Rh.) HAHN.

Leo Wessely, *Über Wertbestimmung von Schwefelbarium*. 10 g des fein zerriebenen Materiales werden unter fleißigem Umschütteln in 500—700 ccm siedendes W. eingetragen. Man spült dann in einen Literkolben und füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf. 25 ccm der filtrierten Lsg. werden zunächst mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Methylorange titriert. Hierauf bringt man in einen Kolben 300 ccm W., 2 ccm verd. HCl u. fast so viel von einer $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., als man bei der Vortitration ccm HCl verbrauchte, und läßt unter fleißigem Schütteln 25 ccm der Schwefelbariumlsg. [$\text{Ba}(\text{SH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$] zufließen; die letzten Tropfen sollen die Jodlsg. entfärben, es muß also etwas H_2S im Überschuß bleiben, welchen man schließlich mit Jod und Stärke mißt. Die große Verdünnung ist angezeigt, um unangenehme Zwischenfarben, durch den ausgeschiedenen S. veranlaßt, zu vermeiden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 0,0084745 g, BaS = 0,001704 g H_2S . Vf. erwähnt noch die Herst. möglichst starker BaS -Lsgg. und schlägt zu diesem Zweck vor, von einer 58%ig. Ware 1 kg auf 7 kg W. zu nehmen. (Chem.-Ztg. 31. 71—72. 23/1.) GERTZ.

E. Rupp u. M. Horn, *Über die Titration von Ferrosalzen mit Alkalihypoiodit*. Bei der von RUPP ausgearbeiteten Methode zur jodometrischen Best. der Ferrosalze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 164; C. 1903. I. 479) ist eine Reaktionsdauer von 3 Stdn. erforderlich. Vf. haben nun gefunden, daß bei Anwendung von Ätzalkali an Stelle von Seignettesalz als HJ-bindendes Agens sich die Oxydationsgeschwindigkeit in solchem Grade steigern läßt, daß die Überführung des Ferroions in die Ferriform momentan abläuft. Eine abgemessene Menge der neutralen oder mäßig sauren Eisensalzlsg. bringt man zu einem reichlich bemessenen Volumen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., spült mit W. nach und macht mit n. oder 5%ig. Kali- oder Natronlauge deutlich alkalisch. Nach einigen Minuten säuert man mit Essigsäure oder Oxal-

säure — letztere Säure ist vorzuziehen — gut an, verdünnt nach 5 Minuten mit W. auf ca. 100 ccm und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und Stärke surück. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 0,005588 g Fe⁺⁺. Bei Ggw. von Ferroionen wird die Best. in ganz derselben Weise ausgeführt. Zur Best. von Gemischen aus Ferro- und Ferrisalzen wäre das Ferroion wie oben zu bestimmen und in einem weiteren Lösungsanteile, wie l. c. angegeben, das Gesamteisen nach DUFLOS-MOHR zu ermitteln; der Differenzjodwert entfielen alsdann auf das Ferrisalz. Die jodometrische Ferrosalztitration ist auch in Ggw. von Mn⁺⁺ durchführbar. Ammoniumsalze dürfen dagegen nicht zugegen sein. (Arch. der Pharm. 244. 571—75. 22/12. 1906. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Hermann Großmann, *Über die Einwirkung von Ferro- und Ferricyanalkalium auf die ammoniakalischen Lösungen einiger Metallsalze*. Vf. hat die von VITALI (Boll. Chim. Farm. 45. 665—66; C. 1906. II. 1780) angegebenen Rkk. des gelben und roten Blutlaugensalzes auf ammoniakal. Metallsalze, die VITALI'S Ansicht nach als neue u. brauchbare Hilfsmittel zur Erkennung u. Unterscheidung einiger, in der Analyse häufig vorkommender Metalle dienen sollen, nachgeprüft. Vf. spricht sich dahin aus, daß die Anwendung dieser beiden Salze in ammoniakal. Lsg. als ein wesentlicher Fortschritt in analytischer Hinsicht nicht anzusehen ist, da die meisten seit langem bekannten Rkk. nicht jenen Grad an Schärfe u. Unzweideutigkeit zeigen, wie er für Unterscheidungsrrk. notwendig ist, und da besonders auf dem Gebiete der von VITALI behandelten Metalle (Cu, Ni, Co, Ag, Zn, Cd) an einfachen und sicheren Rkk. kein Mangel ist. (Chem.-Ztg. 31. 37—38. 12/1. Berlin.)

GEITZ.

F. G. Wiechmann, *Bestimmung von Saccharose und reduzierenden Zuckern in flüssigen Zuckerprodukten*. Vf. führte die Verss. nach 3 verschiedenen, genau beschriebenen Methoden in Sirupen aus. Dieselben unterscheiden sich untereinander dadurch, daß bei einer keine Klärung mit Bleiessig vorgenommen wird, während bei den beiden anderen diese Klärung ausgeführt wurde. Nach der ersteren wurden immer höhere Werte für Invertzucker gefunden. Die FEHLING'sche Lsg. wurde bei allen Verss. in der SOXHLET'schen Modifikation angewandt. Die Zus. dieser Lsg., die in 2 Tln. aufbewahrt wurde, ist: 1. Kupfersulfat 34,639 g in 500 ccm W., 2. Seignettesalz 173 g in 400 ccm W. Natronhydrat 50 g in 100 ccm W. Vf. macht zwecks einheitlicher Unters. von fl. Zuckerprodd. nachstehende Vorschläge: 1. Beibehaltung der FEHLING'schen Lsg. in ihrer jetzigen Gestaltung, d. h. Beibehaltung der SOXHLET'schen Modifikation derselben, wie oben angegeben. 2. Klärung mit Bleiessig vor der Best. von Saccharose und der reduzierenden Zucker. 3. Ausschließlicher Gebrauch der gravimetrischen Methode für die Best. der Saccharose und der reduzierenden Zucker. 4. Prüfung und eventuelle Empfehlung seitens der internationalen Kommission der folgenden gravimetrischen Methode für solche Bestst. Analysenmethode: Totalsaccharose. 26 g der Probe werden mit etwa 75 ccm W. in einem 100 ccm-Kolben gelöst, Bleiessig (Int. Kommission Standard) bis zur Klärung zugefügt, Überschuß des Klärungsmittels durch 10% NaCl- oder Na₂SO₄-Lsg. niedergeschlagen, zur 100 ccm-Marke aufgefüllt und filtriert. 50 ccm (= 13,00 g) des Filtrats werden mit 5 ccm 38%iger HCl (D. 1,188) drei Minuten auf einem Wasserbade von 67—70° erwärmt und 5 Minuten unter Umschwenken auf 69° möglichst genau gehalten, rasch abgekühlt und 50 ccm auf 1000 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser Lsg. (= 0,1625 g der Probe) durch 25 ccm einer Na₂CO₃-Lsg. (1,7 g Na₂CO₃ kryst. in 1000 ccm W.) neutralisiert. Dann 50 ccm FEHLING'sche Lsg. zugegeben und in 4 Minuten zum Kochen erhitzt. Von dem Augenblicke an, wo Dampfblasen aus dem Zentrum der Fl. und von den Wänden des Kochgefäßes aufsteigen, wird genau 3 Minuten bei kleiner Flamme gekocht,

100 ccm kaltes, ausgekochtes, destilliertes W. zugesetzt, durch Asbest filtriert, mit heißem W.-A.-Ä. gewaschen und 30 Minuten bei 100° getrocknet. Nach dem Abkühlen über CaCl_2 wird Kupferoxydul gewogen. Das gefundene Gewicht wird mit dem Faktor 0,888 multipliziert, und die dem Cu-Gewicht entsprechende Saccharose aus der Deutschen Regierungstabelle (Gesetz vom 9. Juli 1887) ermittelt. Reduzierende Zucker: 4 ccm der ursprünglichen durch Bleiessig geklärten Lsg. werden auf 100 ccm aufgefüllt, 50 ccm hiervon (= 0,52 g) werden mit 50 ccm FEHLING-scher Lsg. versetzt, 3 Minuten lang gekocht und wie oben behandelt. Das so erhaltene Kupfergewicht wird von dem der „Totalsaccharose“ entsprechenden Kupfermenge abgesogen. Der verbleibende Rest entspricht der wirklich vorhandenen Saccharose. Der Saccharosebetrag, der von der „Totalsaccharose“ abgesogen wurde, in Wirklichkeit aber Invertzucker darstellt, wird durch Multiplikation mit 0,95 in solchen umgerechnet, da 100 Tle. Invertzucker 95 Tln. Saccharose entsprechen. Zum Schluß erwähnt Vf. noch die von L. S. MUNSON und PERCY H. WALKER (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 663—86; C. 1906. II. 560) vorgeschlagenen Best., zwecks Vereinigung der Methoden zur Best. der reduzierenden Zucker. (Z. Ver. Rübensuck.-Ind. 1907. 65—75. Jan.).

BRAHM.

A. Trillat u. Sauton, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Caseins im Käse*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1207—10. 5/12. 1906. — C. 1906. II. 633.)

DÜSTERBEHN.

L. Vandam, *Über eine Einigung in den Methoden zur Bestimmung der Reichert-Meißschen Zahl in Butter*. Mit Rücksicht darauf, daß in den verschiedenen Ländern zur Best. der RMZ. entweder die ursprüngliche Methode oder die neuerdings hierfür angegebenen Änderungen im Gebrauch sind, und da nach den allgemeinen Erfahrungen die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate nicht übereinstimmen, stellte Vf. vergleichende Verss. an und suchte die Abweichungen zu erklären. Bei derselben Butter erhielt er nach der ursprünglichen Methode, bei Ggw. von A., höhere Resultate als nach der Glycerinmethode von LEFFMAN-BEAM ohne jedoch dabei entscheiden zu können, welches die richtigeren Zahlen waren. Die RMZ. steigt nach der A.-Methode mit der Dauer der Erhitzung; dies ist jedoch nicht auf eine durch das Alkali hervorgerufene Zers. des A. oder des gebildeten Glycerins zurückzuführen, ebensowenig auf eine Veränderung der flüchtigen Fettsäuren, dagegen zers. sich bei längerer Behandlung mit alkoh. Kali die in der Butter enthaltenen hochmolekularen Säuren, während dies bei Ggw. von Glycerin nicht eintritt. Einzelheiten in der Ausführung der Best. (Form und Größe der Destillationsapp., Zeitdauer der Dest. etc.) sind fast ohne Einfluß. Bei Anwendung von 5 g Butterfett erhält man um wenigstens höhere Zahlen, als wenn man nur 2,5 g nimmt.

Auf Grund seiner Unters. empfiehlt daher Vf. zur Best. der RMZ., nur die Methode von LEFFMAN-BEAM zu verwenden unter Beobachtung einzelner Abänderungen, wie sie auch bereits in der deutschen Anweisung zum Margarinegesetz angegeben sind. (Rev. intern. falsific. 19. 111—14. 162—65. Juli-Aug. Nov.-Dez. 1906.)

DITTRICH.

P. A. Legros, *Kritische Beobachtungen über die kristallographische Beurteilung der Butter*. Vf. kommt zu dem Resultat, daß sich Butter durch das Mikroskop nicht sofort mit Sicherheit als rein oder gefälscht erkennen lasse, auch die Krystalle geschmolzener Butter besitzen keine charakteristischen Merkmale, da sie nicht allein von allen Fetten im polarisierten Licht das Andreaskreuz geben. (Rev. intern. falsific. 19. 159—61. Nov.-Dez. 1906. Malines.)

DITTRICH.

C. Bergsten, *Methode zur Trennung der Mykoderma von den Essigsäurebakterien im Bier durch Anhäufung*. Man gibt je 100 ccm des zu untersuchenden Bieres in 6 sterile, mit flambierten Uhrgläsern bedeckte Bechergläser von ca. 200 ccm Inhalt oder in FREUDENREICHsche Kölbchen und setzt dazu für die Temperatur von 15° 25%, für 20° 20%, für 25° 15%, für 30° 10%, für 35° 5%, sterile n. Essigsäure, für 40° keine Essigsäure. Man läßt darauf bei 20° stehen. Nach einigen Tagen haben sich dort, wo die entsprechenden Essigsäurebakterien vorhanden waren, auf der Oberfläche des Bieres Häute gebildet, bei den Essigsäurebakterien sarte, dünne, bei Mykoderma dicke, weißlederartige Häute. Teilchen der letzteren prüft man auf dem Objektträger mit einem Tropfen Jodlg. Von den Essigsäurebakterien färben sich die meisten Arten mit Jod gelb, Pasteurianum und Kützingianum blau, ebenso Bacterium xylinum, aber erst nach Zusatz von H_2SO_4 (Cellulose-erk.). Die Mykodermahefe enthält viel Glykogen und wird daher durch Jod gelb bis braun gefärbt. (Deutsche Essigindustrie 11. 20—21. 18/1.) PROSKAUER.

Eduard Pflüger, *Über die Zuverlässigkeit der Zuckerproben von Hammarsten-Nylander und Worm-Müller*. Entgegnung auf die Arbeit von HAMMARSTEN, die erwähnten Zuckerproben betreffend (S. 377). Die WORM-MÜLLERSche Zuckerprobe ist der NYLANDERSchen vorzuziehen. (PFLÜGERS Arch. 116. 285—82. 14/1. Bonn. Physiolog. Lab.) BONA.

P. Etchegorry, *Bestimmung des Tannins im Quebrachoholz und seinen Extrakten*. Man löst 1 g Extrakt in 1 l destilliertem W. auf oder kocht 1 g geraspelten Holzes mit W. aus und füllt den Aussug zum l auf. Zu 200 ccm dieser Lsg. gibt man 25 ccm HCl (1,02) und die gleiche Menge 40%ig. Formol, erwärmt in Abständen von 10—15 Minuten auf 80—90°, sammelt den Nd. auf gewogenem, doppeltem Filter, wäscht ihn mit schwach HCl-haltigem w. W. aus, bis das Filtrat farblos ist, und trocknet ihn bei 100°, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Das erhaltene Gewicht entspricht, wie Vergleiche mit anderen weit umständlicheren Methoden zeigten, ohne weitere Rechnung genau der Menge an wirksamem Tannin. (Rev. intern. falsific. 19. 114. Juli-Aug. 1906. Lima.) DITTRICH.

Hans Kreis, *Beitrag zur Kenntnis des Eugatols*. (Vgl. ERDMANN, Z. f. angew. Ch. 19. 1053; C. 1906. II. 284.) Vf. macht darauf aufmerksam, daß das Eugatol zwei Rkk., die LAUTHsche und die Indaminrk., gibt, die unter Umständen zu Verwechselungen mit p-phenylendiaminhaltigen Haarfärbemitteln führen können, nämlich dann, wenn man die Rkk. nur mit der ursprünglichen Lsg. anstellt, anstatt zu prüfen, ob sich mit Ä. oder Bzl. eine Substanz extrahieren läßt, welche das für p-Phenylendiamin charakteristische Verhalten zeigt. — Anhangsweise erwähnt Vf. ein neues p-phenylendiaminhaltiges Haarfärbemittel, das *Hovaline* von O. DONNET, Paris. (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 830—31. 15/12. 1906. Basel.)

DÜSTERBEHN.

Hans Kreis, *Zur Kenntnis des Eugatols*. (Vgl. vorstehend. Ref.) Durch die Indophenolrk. sind die Eugatolpräparate leicht von den p-phenylendiaminhaltigen Lsgg. zu unterscheiden. Die hundertmal verd., mit HCl schwach angesäuerte Eugatollsg. gibt auf Zusatz von Carbolwasser und $FeCl_3$ eine intensive, rein blaue Färbung, während 0,05%ig. p-Phenylendiaminlsgg. sich unter den gleichen Bedingungen nur schwach braunrot färben. (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 858. 29/12. 1906. Basel.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

F. Mialing, Automatischer Heber. Dieser trägt an seinem kürzeren Schenkel und parallel zu diesem eine Vorrichtung, die mit einer Saugpumpe verbunden werden kann und ein Ventil enthält. Sie gestattet, den Heber ohne Verlust an der überzuhebenden Fl. bequem in u. außer Funktion zu setzen. (Chem.-Ztg. 31. 28. 9/1. Bielefeld.) HAHN.

L. Schwarz, Über die Desinfektion von Abwässern, unter Berücksichtigung der nachherigen biologischen Reinigung. Die angestellten Verss. umfassen 2 Gruppen: 1. Verss. über Abwasserdesinfektion in den Gruben verschiedener Krankenhäuser und Anstalten. Hierbei wurde das Desinfektionsmittel (Chlorkalk) nach Vollaufen der Grube zugesetzt u. blieb eine bestimmte Zeit mit dem Abwasser in Berührung, und 2. Verss. über die Abwasserdesinfektion in kontinuierlichem Betriebe, in einem Becken, welchem sowohl das Abwasser wie das Desinfiziens kontinuierlich zufließ; dieses desinfizierte Abwasser wurde nachträglich der biologischen Reinigung in genauer beschriebener Weise unterzogen. Es wird nachgewiesen, daß man mit Chlorkalk desinfiziertes Abwasser ohne vorherige Neutralisierung des Desinfektionsmittels biologisch zu reinigen vermag, und der Reinigungseffekt dadurch in keiner Weise ungünstig beeinflusst wird. — Fischverss. zeigten ferner, daß selbst bei Anwendung von Chlorkalk in der höchsten praktisch in Frage kommenden Konzentration eine Verdünnung des Abflusses mit gleicher Menge W. genügte, um diesen für das Fischleben unschädlich zu machen.

Die Kontrolle u. Bewertung der Abwasserdesinfektion zerfällt in eine chemische und bakteriologische. Nach SCHUMACHER (Gesundh.-Ing. 28. 361) geschieht die chemische Kontrolle durch Best. des Gehaltes an wirksamem Cl nach Schluß der Desinfektion. Bei hoher Anforderung (1:2000 Chlorkalkzusatz) soll der Gehalt an Cl nicht unter 49 mg im l, bei gemäßigter (1:5000) nicht unter 21 mg im l nach 2 Stdn. betragen. Für eine längere Einw. (4 Stdn.) erniedrigt sich der letztere Wert auf 19 mg. Dieser Wert dürfte für die kontinuierliche Desinfektion zugrunde zu legen sein. Für die bakteriologische Kontrolle wird man 1 l W. und mehr anzuwenden haben.

Die Schlußsätze gehen dahin, daß es sich empfiehlt, aus Krankenhausabwässern vor der Desinfektion mit Chlorkalk die Schwebestoffe bis 1 mm herab zu entfernen u. die zurückgehaltenen Schwebestoffe thermisch zu vernichten. Für so behandelte Abwasser genügt zur Desinfektion ein Chlorkalkzusatz von 1:5000. Bei Abwässern, wie sie hier in Betracht kommen aus Anstalten, wo alles Abschwemmbar in die Gruben gebracht wird, und ein Wasserkonsum von etwa 360 l pro Kopf u. Tag stattfindet, dürfte ein Chlorkalkzusatz von 1:5000 für Abtötung von Typhus und von 1:7000 bis 10000 für Cholera genügen. Das Hineingelangen erheblicher Mengen Carbol-säure und Lysol in die Desinfektionsgruben ist zu vermeiden; an ihrer Stelle soll man möglichst $HgCl_2$, Lysoform, Liquor cresoli saponatus oder, wenn angängig, Chlorkalk oder Natriumhypochlorit verwenden. Jede Faulkammer von geeigneter Bauart kann ohne weiteres als Desinfektionsbecken benutzt werden. Das mit Chlorkalk desinfizierte Abwasser läßt sich ohne vorherige Neutralisierung auch im Großbetriebe mit gutem Erfolge biologisch reinigen. (Gesundh.-Ing. 29. 773—85. 22/12. 1906. Hamburg. Staatl. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

Thomas Ewan, Die Fabrikation von Bromcyan. GAZE hat 1892 Bromcyan als Lösungsmittel für Gold vorgeschlagen. Das jetzt übliche Verf. zu seiner Darst. beruht auf der Rk.:



Der Vf. studiert die Kinetik dieser Rk., um die Ausbeute unter verschiedenen Bedingungen berechnen zu können. Das Reaktionsgemisch wurde nach längerem Stehen bei 25° mit NaOH versetzt, um die Rk. zum Stillstand zu bringen. Dadurch wird das Bromcyan in Cyanat und Bromid verwandelt, und das unzersetzte Cyanid kann mit AgNO₃ und KJ als Indicator titriert werden. Darauf wird angesäuert, KJ hinzugesetzt u. das entbundene Jod mit Thiosulfat titriert. In salzsaurer Lsg. wurde eine Geschwindigkeitskonstante gefunden, die den Mechanismus:



beweist; in schwefelsaurer Lsg. geht die Rk. langsamer von statten als in salzsaurer.

Bei der technischen Darst. des BrCN ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 35° steigt, und daß das verwendete NaCN frei von Carbonat ist. Das Bromcyan zers. sich nämlich mit Alkalien nach der Gleichung:



Die Abhängigkeit der Ausbeute an Bromcyan ist bei Variation der Konzentrationen in Übereinstimmung mit der Theorie. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1130—33. 15/11. [9/11.*] 1906.) SACKUR.

H. Wedding u. Wilhelm Müller, *Kupfer im Eisen*. Eisen mit 0,14% Kohlenstoff legiert sich in allen Verhältnissen mit Kupfer. Dieses ist innerhalb bestimmter Grenzen ein wertvoller Bestandteil des Eisens, denn es vermindert zwar die Schweißbarkeit, aber auch die Neigung zu rosten, fördert die Schmelzbarkeit und erhöht Härte, Festigkeit u. wahrscheinlich auch Härbarkeit. Je größer der Kupfergehalt ist, desto schneller nimmt das Eisen Kohlenstoff auf; andererseits aber nimmt Roheisen nicht mehr als 4,75% Kupfer und Kupfer nicht mehr als 1,5% kohlenstoffreiches Eisen auf. Die eutektische Temperatur für kupferhaltiges Eisen mit 0,14% C liegt bei 620—640°. Die Kleingefügeunters. ergab folgendes: Fe mit 0,14% C, 0,09% S und 7,7% Cu zeigt noch keine Cu-Ausscheidung; die Größe und Grenzlinien der Ferritkristalle sind unregelmäßig, was die größere Festigkeit erklärt. Cu und Cu₂S bewirken Zementitbildung an Stelle des Perlits, wodurch das Fe härter wird; beide lagern sich zwischen den Ferritkristallen ab und schützen diese durch Umhüllung vor dem Rosten. Eisen mit 22,2—61,7% Cu enthält dieses als ein die Ferritkristalle umgebendes Zellengefüge. 0,024% S lassen sich in Cu mit 7% Fe als Cu₂S mkr. nachweisen. (Stahl u. Eisen 26. 1444—47. 1/12. 1906. Berlin. Kleingefügelab. der Bergakad.) FRANZ.

Gunnar Dillner, *Einige Versuche über den Einfluß des Kupfers auf die Eigenschaften des Stahls*. Die Unters. eines Eisens mit 0,62% Kupfer führt zu denselben Resultaten, die WEDDING u. MÜLLER (s. vorst. Ref.) erhalten haben. Auch harter Stahl erfährt eine Erhöhung der Elastizität, Festigkeit und Härte, dagegen scheint eine Abnahme der Zähigkeit einzutreten. Gehärteter, kupferhaltiger Stahl ist besonders spröde, was auf erhöhte Härbarkeit hinweist. (Kungl. Tekniska Högskolans Materialpröfningsanst. 1896—1906. 15—33; Stahl u. Eisen 26. 1493—95. 15/12. 1906. Ref. O. V.) FRANZ.

Fritz Cirkel, *Die Herstellung von Roheisen im elektrischen Ofen* (cf. Stahl u. Eisen 26. 868; C. 1906. II. 639.). Die frühere Mitteilung wird durch Beschreibung des Ofens und der Arbeitsweise und durch eine Kostenberechnung ergänzt. (Stahl u. Eisen 26. 1369—73. 15/11. 1906. Montreal.) FRANZ.

Hjalmar Braune, Über die Bedeutung des Stickstoffs im Eisen. Der Vf. gibt eine Zusammenstellung der Resultate seiner Arbeiten über die Aufnahme des Stickstoffs durch Eisen im Hochofen (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 153; C. 1905. I. 1440) und über die hiermit verbundene Veränderung der Eigenschaften des Eisens (Stahl u. Eisen 25. 1195; C. 1905. II. 1517.). Die Form, in welcher der chemisch gebundene N vorliegt, ist Eisennitrid (cf. BAUR, VOERMAN, Z. f. physik. Ch. 52. 467; C. 1905. II. 606); denn Cyanverbb., welche noch in Betracht kommen könnten, waren nie zu beobachten: man hätte sonst beim Lösen des Eisens entweder HCN, (CN)₂ und Ameisensäure abdestillieren oder in der Lsg. Ferrocyanwasserstoff nachweisen können. Zur Best. des N wurde die Eisenprobe in einem Rundkolben, der mit einem Bunsenventil verschlossen war, nach dem Austreiben der Luft in HCl oder H₂SO₄ gelöst. Aus der durch Titration bestimmten Fe-Menge und dem C-Gehalt wird N als Differenz berechnet und außerdem als NH₃ nach dem Abdestillieren titriert. Die Übereinstimmung beider Resultate ist ein Beweis dafür, daß der gesamte gebundene N im Eisen in NH₃ übergeführt wird, also als Nitrid vorliegt. — Der Graphit eines Roheisens enthält keinen N. Der beim Auflösen des Roheisens in Säuren zu beobachtende Rückstand, aus organischen Verbb. bestehend, muß also durch Nebenrkk. entstehen, vielleicht durch Einw. von NH₃ auf Eisencarbid. Wird HNO₃ zum Auflösen benutzt, so ist dieser Rückstand so reich an N, daß dieser ohne Zweifel aus HNO₃ stammen muß. Weiter läßt sich zeigen, daß die Braunfärbung der HNO₃-Lsg., auf welche sich die EGGERTZsche C-Best. gründet, ausschließlich auf N der HNO₃ zurückzuführen ist, da die Färbung, von deren Stärke auf den C-Gehalt geschlossen wird, unabhängig von der Menge des im Eisen gebundenen N ist.

Die metallographische Unters. verschiedener Nitridierungsprodd. einer Eisensorte ergibt, daß ein bestimmter N-Gehalt dem Eisen krystallinische Struktur erteilt; die hierzu erforderliche Menge hängt vom Gehalt an C und Schlacken und von der Bearbeitung ab. Kritischer Stickstoffgehalt einer Eisensorte soll der kleinste N-Gehalt genannt werden, bei welchem das Eisen krystallinisch wird. Bei dem großen Einfluß, den die Struktur auf die Eigenschaften des Materials hat, tritt der Vf. dafür ein, daß Forderungen aufgestellt werden, wieviel N ein Material enthalten darf. Er schlägt z. B. vor: für Träger, Schiffsbleche etc. aus Eisen oder weichem Stahl < 0,03%, Eisenbahnschienen aus mittelhartem Stahl < 0,025%, Eisenbahnwagenfedern, Werkzeuge aus hartem Stahl < 0,012%, u. Kanonen < 0,008%. Die Struktur verändernde Wrkg. des N wird im Original durch Mikrophotographien anschaulich gemacht. (Stahl u. Eisen 26. 1357—63. 15/11. 1431—37. 1/12. 1496 bis 1499. 15/12. [30/5.*] 1906. Vortr. in der Jahresvers. des Jernkontoret.) FRANZ.

A. G. Betts und Wm. Valentine, Elektrisches Bleichmelzverfahren. Es ist nicht ratsam, Schwefelblei direkt zu elektrolysieren, da sein F. hoch ist, und da Bleisulfid zwar ein guter Leiter, wahrscheinlich aber kein Elektrolyt ist. Dagegen gelang es, Bleisulfid unterhalb Rotglut in Bleichlorid reichlich zu lösen und mit Erfolg zu elektrolysieren. Die Zersetzungsspannung beträgt nur 0,4 Volt, und bei 1—1,25 Volt geht die Elektrolyse in flottem Tempo. Nach einiger Zeit treten jedoch Störungen auf, die wahrscheinlich durch die sich anhäufenden Verunreinigungen des Erzes, vornehmlich Eisen als Pyrit, verursacht sind. Es mußte daher ein anderes Verf. für kontinuierlichen Betrieb ausgearbeitet werden. Zu diesem Zweck wurde das Erz zuerst zur Entfernung von Kalk, Tonerde, Kieselsäure etc. und zur Erzeugung eines schwefelbleihaltigen Rohsteines geschmolzen, dann in geschmolzenem NaCl gelöst und mit einer am Boden der Zelle befindlichen Kathode elektrolysiert. Die bisherigen Erfolge versprechen dem Verf. praktische Bedeutung. (Elektrochem. Ztschr. 13. 190—95. Dez. 1906 u. 219—24. Jan. 1907.) SACKUR.

Carl Richter, *Über einige Versuche zur Gewinnung von Kupfer und Nickel aus Abfällen nickelplattierter Bleche*. In der Blechverarbeitungsindustrie ergeben sich große Mengen von Abfällen, die aus Eisenblech bestehen und erst mit Cu und dann mit Ni plattiert sind. Die Trennung dieser Metalle läßt sich unschwer elektrolytisch bewerkstelligen, indem man die Blechstreifen als Anoden in verd. H_2SO_4 hängt. Dann wird Cu und Ni, das Fe dagegen größtenteils nicht gelöst. Das Cu wird an Bleikathoden niedergeschlagen, während das Ni mit dem Anteil des gelösten Fe in der Lsg. bleibt. (Elektrochem. Ztschr. 13. 185—90. Des. 1906.)

SACKUR.

Alfred Genthe, *Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses*. Gegen die bisher angewendeten Methoden der Unters. des Leinöltrockenprozesses hat Vf. folgendes einzuwenden: 1. Das Öl hat eine ziemlich erhebliche Schichtendicke, so daß Hautbildung vorkommen kann, wodurch das darunter befindliche Öl vor Sauerstoff geschützt wird. In der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geht demnach die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit ein. — 2. Die Wägungen stellen die Differenzen: Sauerstoffaufnahme — flüchtige Prodd. dar, die bekanntlich beim Trockenprozeß entstehen. — 3. Bei der volumetrischen Methode sind die Dampfdrucke der flüchtigen Prodd. nicht ausgeschaltet. — 4. Der Lichteinfluß ist nicht definiert. Vf. selbst brachte in einer Glasflasche von ca. 1200 ccm Inhalt an einem Hähchen einen Filtrierpapierkörper an, auf den 300 mg Öl so aufgetragen wurden, daß die Schichtendicke 0,005 mm betrug. Die flüchtigen Prodd. wurden mit festem oder flüssigem KOH absorbiert; zum Ablesen von Druckänderungen des Sauerstoffs war an dem konzentrisch durchbohrten, eingeschliffenen Glasstopfen mittels Schliff ein Manometer angebracht. Als Sperrflüssigkeit diente Paraffinöl, D. 0,877. Das zu allen Vers. benutzte Öl war ein sog. *Oleum lini Germanicum*, Ph. G. IV.

Vf. kommt im Laufe seiner hauptsächlich kinetischen Unters. des Leinöltrockenprozesses zu folgendem Ergebnis: das Licht wirkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigend. Hauptsächlich scheinen die Strahlen kurzer Wellenlänge von besonderer Wrkg. zu sein, was mit der Erfahrung der Maler übereinstimmt, daß die grünen und blauen Farben, besonders aber die weißen, sogenannte gute Trockner, die roten u. braunen u. besonders die schwarzen schlechte Trockner sind. Durch zahlreiche Messungen im Dunkeln, im Licht, bei erhöhter Temperatur, bei verschiedenem Sikkativzusatz wurde nachgewiesen, daß in jedem Fall Autokatalyse vorliege. Eine ganze Reihe von Umständen machen es wahrscheinlich, daß der Autokatalysator peroxydartigen Charakter hat. Er konnte aber nicht isoliert werden. Nach ENGLER u. WEISSBERG muß man eine molekulare Autokatalyse annehmen. Das Leinöl bildet den Katalysator primär und wirkt dann als Acceptor. Die Sikkative sind als Pseudokatalysatoren aufzufassen, die nur beschleunigend auf die B. des Autokatalysators wirken. Die erhaltenen Resultate ließen sich durch die OSTWALDsche Gleichung für autokatalytische Rkk. ausdrücken, so daß die Trockengeschwindigkeiten einen zahlenmäßigen Ausdruck fanden. Die Sauerstoffaufnahme wurde durchschnittlich bei Zimmertemperatur und im Dunkeln zu 23%, im Uviollicht zu 25,8%, und bei 95° zu 26,5, bzw. 34,7% gefunden. Über die Hauptk. lagert sich eine andere, die in der Hauptsache aus einer langsamen Verbrennung der organischen Substanz besteht. Ein Teil des Sauerstoffs wird namentlich im Licht und bei höherer Temperatur für diese Nebenrk. verbraucht. Der Oxydation parallel geht eine Polymerisation. Das Gewicht der flüchtigen Reaktionsprodd. ist 15%. (Z. f. angew. Ch. 19. 2087—99. 21/12. [11/6.] 1906. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)

LEHMACH.

Orme Masson und E. S. Richards, *Über die hygroskopische Wirkung von Baumwolle*. MASSON hat beobachtet (Proc. Royal Soc. London 74. 230; C. 1906.

L 27), daß Baumwolle aus feuchter Luft W. unter Wärmeentw. aufnimmt, u. daß zwischen dieser feuchten Baumwolle und einer an Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ebensowenig Gleichgewicht bestehen kann, wie zwischen einer wss. Lsg. und einer solchen Atmosphäre. Zur weiteren Unters. dieser Erscheinung sollte das wahre Gleichgewicht zwischen Baumwolle und Wasserdampf von beiden Seiten erreicht werden. Die Aufnahme oder Abgabe von W. seitens der Baumwolle wurde wie früher durch den Gang eines mit Baumwolle umwickelten Thermometers verfolgt. Es ergab sich entsprechend dem BABOSchen Gesetz, daß das Verhältnis des Wasserdampfes über der feuchten Watte zu dem des reinen W. von der Temperatur unabhängig ist. Verschiedene Gewichte derselben Watte haben unabhängig von der Dichte der Packung bei gleichem Prozentgehalt an Feuchtigkeit auch gleichen Wasserdampfdruck. Ähnlich wie Baumwolle verhält sich auch Filtrierpapier. Die Dampfdruckkurve (Wassergehalt als Abszisse, bei $T = \text{konst.}$) nähert sich asymptotisch dem Dampfdruck des reinen W. Die Anfangsgeschwindigkeit, mit der W. von trockener Wolle aus feuchter Luft aufgenommen wird, hängt von dem Gehalt der Luft an Wasserdampf ab. Daher kann man die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung zu hygrometrischen Zwecken benutzen. Eingehende Versm. zeigen die Brauchbarkeit dieser Methode, ohne daß ihr jedoch der Vorsug vor dem bisher üblichen Verf. gegeben werden soll.

Neuerdings sind TROUTON u. Miss POOL (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 292; C. 1906. I. 1477) zu ähnlichen Gesetzmäßigkeiten bei der Absorption von W. durch Flanell gekommen; doch glauben diese Autoren an die B. einer Oberflächenschicht von W., während die Vff. die B. einer festen Lsg. von W. in der Baumwolle wahrscheinlich machen. Da TROUTON und POOL die absorbierten Wassermengen in willkürlichen Einheiten angeben, sind ihre Resultate mit denen der Vff. nicht quantitativ vergleichbar. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 412—29. 20/12. [28/6.*] 1906.)

SACKUR.

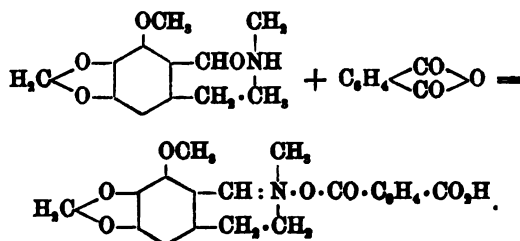
Patente.

Bearbeitet von ULRICH SAOHSER.

Kl. 12^p. Nr. 180395 vom 11/2. 1905. [14/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175079 vom 9/1. 1903; vgl. C. 1906. II. 1539.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von saurem und neutralem Cotarninphthalat. Die Abänderung des durch Patent 175079 geschützten Verf. zur Darst. von phthalsäuren Salzen des Cotarnins, ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der Phthalsäure die entsprechende Menge Phthalsäureanhydrid auf Cotarnin einwirken läßt gemäß der Gleichung:



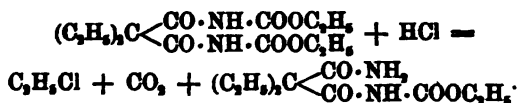
Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von saurem und neutralem *Colarninphthalat*.

Kl. 12, Nr. 180 424 vom 10/10. 1905. [14/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 179946 vom 14/7. 1904; C. 1907. I. 433.)

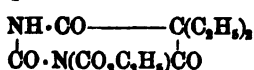
Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Körpern, die ihrer Zusammensetzung nach Carboxäthyl-diäthylbarbitursäuren entsprechen*. Erhitzt man nach dem Verf. des Hauptpatents Dialkylmalonylchloride mit Urethanen, z. B. Diäthylmalonsäurechlorid mit gewöhnlichem Urethan für sich oder bei Ggw. indifferenten Lösungsmittel, so findet der Hauptsache nach unter Entweichen von Salzsäure die B. von *Diäthylmalonyldiurethan* statt. Der sich entwickelnden Salzsäure ist jedoch, wie gefunden wurde, stets ein gewisser Betrag Chloräthyl und Kohlendioxyd beigemischt, und es entsteht etwas Salmiak. Dieser letztere verdankt neben einer äquivalenten Menge Chloräthyl und Kohlendioxyd seine Entstehung jedenfalls einer nach der Gleichung:



erfolgenden Zers. des Urethans durch die Salzsäure. Neben der Zers. des Urethans durch die Salzsäure läuft auch eine teilweise Zers. des schon gebildeten Diäthylmalonyldiurethans nebenher, bei welcher Kohlendioxyd und Chloräthyl allein auftreten ohne gleichzeitige B. von Salmiak, u. welche nach der folgenden Gleichung verlaufen dürfte:



Es gelang bisher nicht, den dabei entstehenden, stickstoffhaltigen Körper, der als *Carboxäthyl-diäthylmalonamid* bezeichnet werden könnte, im Zustande der Reinheit zu isolieren. Es hat sich ferner gezeigt, daß man aus dem fl. Reaktionsprod. von Diäthylmalonylchlorid und Urethan in gewisser Menge einen krystallisierten, niedrig schmelzenden Körper abscheiden kann, dessen Zus. der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ entspricht. Die Verb. ist wahrscheinlich *Carboxäthyl-diäthylbarbitursäure* von neben-



stehender Formel. Zu ihrer Gewinnung wird das beim Erhitzen von Diäthylmalonylchlorid mit Urethanen nach dem Verf. des Hauptpatents entstehende fl. Reaktionsgemisch, gegebenenfalls nach vorheriger Extraktion mit verd. Alkalien und Wiederausfällung mit SS. unter stark vermindertem Druck so lange einer fraktionierten Dest. unterworfen, bis ein sähflüssiges Öl übergeht. Dieses Öl erstarrt nach längerem Stehen mehr oder weniger krystallinisch. Die Krystalle werden auf Ton getrocknet u. aus verd. A. umkrystallisiert. Man erhält farblose, bei 60—65° schm. Blättchen, die in W. wl., in A. ll. sind, u. welche auch von wss. Alkalien leicht aufgenommen werden. Die Carboxäthyl-diäthylbarbitursäure wird durch Natriumäthylat oder durch rauchende Schwefelsäure in *Diäthylbarbitursäure* übergeführt. Man kann deshalb zur Darst. der Dialkylbarbitursäuren an Stelle der reinen Dialkylmalonyldiurethane (vergl. Patente 171 992. 172 885. 172 886; C. 1906. II. 574 und 835) die entsprechenden Rohprodd. anwenden.

Kl. 22a. Nr. 178803 vom 1/10. 1905. [24/11. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen*. Baumwolle direkt in roten Tönen anfärbende Disazofarbstoffe werden nun erhalten, wenn man den

durch Einw. von *p*-Nitrochlorbensol auf trockenes Hydrochinon und nachfolgende Reduktion des so entstehenden Dinitrodiphenyläthers erhältlichen, bisher noch unbekannten Hydrochinon-*p,p*-diaminodiphenyläther, $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, mit 2 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäuren oder den Substitutionsprodd. dieser S. oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. einer dieser Komponenten und 1 Mol. einer anderen dieser oder beliebiger anderer Komponenten kuppelt. Der neue Hydrochinon-*p,p*-diaminodiphenyläther bildet, aus A. umkrystallisiert, farblose Nadeln, F. 170°, l. in b. A., Ä. und Bzl.; sein salzsaures Salz bildet lange, farblose Nadeln, ll. in W., aus welcher Lsg. sie durch konz. Salzsäure wieder ausfällt werden.

Kl. 22a. Nr. 179224 vom 21/1. 1904. [29/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167640 vom 22/10. 1903; vgl. C. 1906. I. 1124.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Diazoverb. des *o*-Nitro-*o*-amino-*p*-acetaminophenols nun mit Naphtholsulfosäuren, insbesondere 1,4-, 2,6-, 2,7-, 1,5-Naphtholsulfosäure, kombiniert wird. Die Nuance der neuen Farbstoffe wird beim Nachchromieren nicht wesentlich verändert. Die nachbehandelten Färbungen sind vollkommen walk- und lichtecht; auch zeigen die Farbstoffe ein hervorragendes Egalisierungsvermögen. Vor analog konstituierten Farbstoffen sind sie durch die weitaus schönere Nuance ausgezeichnet. So färbt beispielsweise der Farbstoff aus *o*-Amino-*o*-nitro-*p*-kresol und 2,6-Naphtholsulfosäure (in dem also Methyl an Stelle der Acetaminogruppe getreten ist) chromiert ein bräunliches Schwarzviolet (s. Pat. 139213; C. 1903. I. 679), während der entsprechende Farbstoff nach vorliegender Erfindung chromiert ein rötliches Dunkelblau färbt.

Kl. 22b. Nr. 176641 vom 18/2. 1905. [26/11. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines violetten Säurefarbstoffs der Anthracenreihe*. Ein violetter Säurefarbstoff der Anthracenreihe, der beim Erwärmen, besonders in alkal. Lsg. leicht in den grünen Farbstoff des Pat. 172575 (vgl. C. 1906. II. 645) übergeht, wird erhalten, wenn man den grünen Farbstoff dieses Patentes oder das im Pat. 176955 (vgl. C. 1906. II. 1795) beschriebene Umwandlungsprod. oder endlich Salze der Dinitroanthracenindisulfosäure in neutraler oder saurer Lsg. mit Schwefelwasserstoff im Überschuß behandelt, bis die grüne Farbe durch Rotblau in Rotviolet übergegangen ist. Die nähere Unters. hat ergeben, daß sich hierbei offenbar eine lockere Verb. des grünen Farbstoffs mit Schwefelwasserstoff bildet. Dieses Additionsprod. geht leicht wieder in den grünen Farbstoff über, z. B. durch längeres Erhitzen mit W. oder fast momentan durch Erwärmen mit Alkalien. Man erhält das neue Prod. beim Ausfällen der Reaktionslsg. als einen violetten krystallinischen Nd., der sich in W. mit violetter Farbe löst. Durch Zusatz von Soda, Ammoniak etc. wird die Lsg. rötlichblau und geht allmählich beim Stehen, sofort beim Erwärmen, in Grün über. In konz. Schwefelsäure löst sich das Additionsprod. mit violetter Farbe, welche durch Zusatz von Borsäure blauer wird. Auf ungebeizter Wolle erhält man in saurem Bade blauviolette Nuancen, welche bei längerem Kochen langsam grüner werden offenbar infolge B. des grünen Farbstoffs.

Kl. 22b. Nr. 178840 vom 25/2. 1905. [27/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172575 vom 12/2. 1905; vgl. C. 1906. II. 645.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe*. Der im Hauptpat. (vergl.

C. 1906. II. 645) beschriebene grüne Farbstoff entsteht nun auch, wenn man auf *Dinitroanthrarufindisulfosäure Thioschwefelsäure* oder ihre Salze einwirken läßt. Erwärmt man z. B. eine schwach essigsäure Lsg. von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit *Natriumthiosulfat*, so wird die Lsg. erst rot, dann violett und schließlich grünblau, wobei sich feine Krystallnadeln des grünen Farbstoffes abscheiden. Die Rk. kann noch wesentlich befördert werden, wenn man zum Reaktionsgemisch ein *Sulfid* zusetzt, wahrscheinlich infolge der bekannten Tatsache, daß die freie Thioschwefelsäure bei Ggw. von schwefliger S. oder Sulfiten beständiger ist und sich weniger leicht unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Man kann den grünen Farbstoff auch durch Erwärmen von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Natriumthiosulfat in neutraler Lsg. erhalten; hierbei entsteht zuweilen nebenher etwas durch normale Reduktion gebildete *Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B)*. Aus der eben geschilderten, sowie aus der in der vorerwähnten Patentschrift beschriebenen Darstellungsweise des grünen Farbstoffes kann man schließen, daß seine B. auf einem Reduktionsvorgang unter gleichzeitigem Eintritt von Schwefel in das Molekül beruht. Auch bei der Einw. von Thioschwefelsäure entsteht ein mit roter Farbe lösliches Zwischenprod., welches wahrscheinlich identisch ist mit dem im Pat. 176955 (vgl. C. 1906. II. 1795) beschriebenen Prod.

Bibliographie.

- Berthelot, M., *Archéologie et histoire des Sciences*. Paris (Mém. Acad.) 1906. 4. 377 pg. Mark 10.
- Cont.: Métaux et objets trouvés dans les Fouilles (Egypte, Chaldée, époque Romaine et moyen âge; objets préhistoriques; altérations séculaires des métaux et objets préhistoriques). — Notices relatives à l'histoire des Sciences (classification et symboles chimiques dans l'antiquité et le moyen âge; sur l'Alchimie Indienne; Lapidaires Chinois; papyrus chimique de Leyde; etc.).
- Berthelot, M., *Traité pratique de l'analyse des Gaz*. Paris 1906. gr. in-8. XI et 483 pg. av. figures. Mark 14.
- Blouet, M., *Nouvelles manipulations de Chimie*. Paris 1906. 12. toille. Mark 1,80.
- Bonjean, E., *Analyse des Eaux potables. Méthodes, procédés du laboratoire du Comité consultant d'hygiène de France*. Paris 1907. 8. 72 pg. Mark 2,20.
- Bruhns, W., *Die nutzbaren Mineralien und Gesteinsarten im Deutschen Reiche. Auf Grundlage des gleichnamigen v. Dechenschen Werkes neu bearbeitet unter Mitwirkung von H. Bücking*. Berlin 1906. gr. 8. XIX u. 859 SS. mit einer kolorierten, geologischen Karte. Mark 16.
- Classen, A., *Handbuch der analytischen Chemie*. 6., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Teil I: Qualitative Analyse. Stuttgart 1906. 8. XIII u. 341 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 8.
- Credner, H., *Elemente der Geologie*. 10. (unveränderte) Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. 802 SS. mit 624 Abbildungen. Mark 15.
- Dedekind, A., *Beitrag zur Purpurnkunde. Band II: Fortsetzung der Sammlung von Quellenwerken für Purpurnkunde*. Berlin 1906. gr. 8. XXXII u. 379 SS. mit 3 Bildnissen u. 2 Tafeln. Mark 7.
- Band I. 1898. 364 SS. mit 1 Bildnis u. 4 Tafeln. Mark 7.
- Dufour, A., *Sur les spectres de l'Hydrogène. Sur l'action de l'Hydrogène sur le Silicium et la Silice*. Laval 1906. gr. in-8. 110 pg. av. figures.

- Dumesny, P., et Noyer, J.,** L'industrie chimique des Bois; leurs dérivés et extraits industriels. Paris 1906. 8. 407 pg. av. figures.
- Fabre, C.,** Traité pratique de Photographie stéréoscopique. Paris 1906. gr. in-8. 205 pg. av. 132 figures. Mark 5.
- Fleury, E.,** Précis d'Hydrologie. Eaux potables et Eaux minérales. (2 parties.) Partie I: Hydrologie générale et Eaux potables. Paris 1906. 8. avec figures. Mark 2,50.
- Fritsch, J.,** Les Huiles et Graisses d'origine animale. Paris 1906. 8. av. 23 figures. Mark 8,50.
- Gmelin-Kraut,** Handbuch der anorganischen Chemie. 7., gänzlich umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von C. Friedheim. (5 Bände.) Band II (2 Abteilungen.) Abteil. 1: Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium, bearbeitet von F. Ephraim. Heidelberg 1906. gr. 8. XXVII u. 512 SS. mit Figuren. Mark 20.
- Band I in Vorbereitung.
- Gooch, F. A., and Browning, P. E.,** Outlines of qualitative Chemical Analysis. London 1906. 8. cloth. Mark 5,70.
- Groth, P.,** Chemische Krystallographie. (4 Teile.) Teil I: Elemente; anorganische Verbindungen ohne Salscharakter; einfache u. komplexe Halogenide, Cyanide u. Aside der Metalle, nebst den zugehörigen Alkylverbindungen. Leipzig 1906. gr. 8. VIII u. 626 SS. mit 389 Figuren. Leinenband. Mark 20.
- Teil II wird enthalten: Anorganische Oxo- u. Sulfosalze nebst den zugehörigen Alkylverbindungen, Teil III u. IV: Organische Verbindungen.
- Haas, B.,** Tabellen zur Alkohol- und Extraktbestimmung in Bier u. Wein. Wien 1906. gr. 8. 16 SS. Mark 1.
- Hoeber, R.,** Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 2., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. VIII u. 460 SS. mit 38 Figuren. Leinenband. Mark 14.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1900. Heft 1. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 1—240. Mark 10.
- Köhler, H.,** Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze aus Abfällen u. Nebenprodukten, mit besonderer Berücksichtigung der Entfärbungskohle. 2., vermehrte Auflage. Braunschweig 1906. gr. 8. XIV u. 214 SS. mit 96 Figuren. Mark 10.
- Koning, J. C.,** Biologisch u. biochemische Studien über Milch. Aus dem Niederländischen übersetzt von J. KAUFMANN. Heft 1. Leipzig 1906. 8. mit 2 Tafeln. Mark 7.
- Marie, M. C.,** Manuel de manipulations d'Electrochimie. Avec préface par H. MOISSAN. Paris 1906. 8. 156 pg. avec 57 figures. Mark 6,80.
- Mayer, A.,** Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen. 6. Auflage, neubearbeitet von J. Meisenheimer. Band III: Gärungschemie. Heidelberg 1906. gr. 8. VI u. 248 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 6,80.
- Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände in 4 Teilen. 1905—6. 463, 173, 271 u. 254 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 30.
- Meyer, A.,** Botanische Praktika. I: Erstes mikroskopisches Praktikum. Einführung in den Gebrauch des Mikroskops und in die Anatomie der höheren Pflanzen. 2., umgearbeitete Auflage. Jena 1907. gr. 8. VI und 221 SS. mit 82 Abbildungen. Mark 5.

- Meyer, L.**, Grundsätze der theoretischen Chemie. 4. Auflage, neu bearbeitet von E. Rimbach. Leipzig 1906. 8. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 5.
- Meyerhoffer, W.**, Gleichgewichte der Stereoisomeren. Mit Begleitwort von J. H. VAN'T HOFF. Leipzig 1906. gr. 8. IV u. 71 SS. mit 28 Figuren. Mark 2,40.
- Möller, J.**, Lehrbuch der Pharmakognosie. 2. Auflage. Wien 1896. gr. 8. XVI u. 502 SS. mit 373 Abbildungen. Mark 12,40.
- Nernst, W.**, Theoretische Chemie. 5. Auflage. 1. Hälfte. Stuttgart 1906. gr. 8. SS. 1—430 mit 32 Figuren. Mark 10.
- Hewth, G. S.**, Smaller Chemical Analysis. London 1906. 8. 154 pg. cloth. Mark 2,50.
- Palladino, P.**, Sur l'unité des forces et de la matière. Turin 1906. 143 SS.
- Pestellini, T.**, I Fermenti selezionati nell' Enologia. Casale Monferrato 1906. 12. VIII e 152 pg. c. 2 tavole. Mark 2.
- Post, J.**, Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte Auflage, herausgegeben von B. Neumann. (2 Bände in 8 Lieferungen.) Band I. Heft 1: Wasser u. Abwässer, Brennstoffe, Pyrometrie, Rauch-, Heiz- u. Kraftgase. Braunschweig 1906. gr. 8. S. 1—180 mit 71 Fig. Mark 4,80.
- Dieselbe. Band II. Heft 1: Kalk, Zement u. Gips, Tonwaren, Glas etc. Braunschweig 1906. gr. 8. S. 1—208 mit 90 Figuren. Mark 5,50.
- Puget, P.**, Savons et Bougies. Paris 1906. 12. 396 pg. avec 79 figures. cart. Mark 4,20.
- Ramsay, W.**, Modern Chemistry. Part I: Theoretical Chemistry. 3. edition. London 1905. 12. 126 pg. with 1 portrait and figures. cloth. Mark 1,20.
- Reiser, F.**, Das Härten des Stahles in Theorie und Praxis. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. VIII und 159 SS. mit 23 Figuren. Mark 4.
- Rothensbach, F.**, Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs und seiner Rohstoffe. Berlin 1907. gr. 8. XII u. 237 SS. mit 118 Abbildungen. Leinenwand. Mark 12.
- Scheid, K.**, Praktischer Unterricht in Chemie. Zum Gebrauch für das Laboratorium. Leipzig 1906. 8. VI u. 79 SS. kart. Mark 1,40.
- Thompson, J. H.**, and **Reedwood, B.**, Handbook on Petroleum. For Inspectors under the Petroleum Acts. Revised edition. London 1906. 8. cloth. Mark 8,80.
- Wagner, L.**, Die elektrische Bleicherei. Wien 1907. 8. 33 SS. mit 20 Abbildungen. Mark 2.
- Wedding, H.**, Grundriß der Eisenhüttenkunde. 5., umgearbeitete Auflage. Berlin 1907. 8. XII u. 392 SS. mit 2 Tafeln u. 205 Figuren. Mark 9.
- Weinstein, B.**, Die philosophischen Grundlagen der Wissenschaften. Vorlesungen, gehalten an der Universität Berlin. Leipzig 1906. 8. XIV u. 543 SS. Leinenband. Mark 9.
- Weisbach, A.**, Tabellen zur Bestimmung der Mineralien mittels äußerer Kennzeichen. 7. Auflage, bearbeitet von F. KOLBECK. Leipzig 1906. Lex. 8. VIII u. 121 SS. Mark 3,60.
- Wilson, F. B. L.**, and **Hedley, G. W.**, Elementary Chemistry. Progressive lessons in experiment and theory. Part II. Oxford 1906. 8. 404 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.
- The complete work, 2 parts, 1905—6. with figures. cloth. Mark 8,50.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

7. Februar 1907.

- 4f. D. 17408. Glühkörper, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. G. P. Drosbach & Co., Freiberg i. Sa. 11/8. 1906.
- 12o. M. 28289. Hydratisierte Celluloseester, Verfahren zur Herstellung —. George Wellington, Miles, Belmont, Mass., V. St. A. 29/9. 1906.
- 12p. A. 12604. 3-Aminophenyl-5-ox-1.2-naphthimidazolsulfosäure, Verfahren zur Darstellung einer —. A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/11. 1906.
- 12p. F. 21931. α -Oxychinolinsulfosäure, Verfahren zur Darstellung einer —. Franz Fritzsche & Co., Hamburg. 27/6. 1906.
- 12q. F. 20422. Kondensationsprodukte aus Phenolalkoholen, Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden —. Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire, Paris. 18/7. 1906.
- 38h. C. 14688. Kork, Verfahren zur Herstellung von künstlichem — aus Korkschrot oder gemahlenem Kork mittels eines Bindemittels. Harvey Coale, Baltimore. 23/5. 1906.
- 39b. B. 40181. Celluloidähnliche Massen, Verfahren zur Herstellung von —. J. Basler & Cie., Basel. 6/8. 1906.
- 40e. G. 22888. Kupfernickelstein, bezw. Nickelkonzentrationsstein, Verfahren zur Verarbeitung von —. Dr. Emil Günther und Rudolf Franke, Esleben. 2/4. 1906.
- 40c. P. 17861. Metalle, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von —, besonders von Kupfer, aus ihren Erzen, unter Anwendung von Eisensalzen bei der Auslaugung und Leitung der Länge von der Kathode durch ein Diaphragma zur Anode. Marcel Ferreux-Lloyd, Le Treport, Frankr. 15/11. 1906.
- 48a. H. 88017. Nickelkupferlegierungen, Verfahren zum galvanischen Überziehen von Metallen mit —. Hille & Müller, Porschedorf b. Schandau i. S. 7/6. 1906.

11. Februar 1907.

- 8n. E. 22582. α -Naphthylaminbordeaux, Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntfarben auf —. Carl Stüder, Iwanowo-Woßnessensk. 5/4. 1906.
- 12c. B. 41688. Krystalle, Verfahren zur Erzeugung möglichst großer wohl ausgebildeter — aus Lösungen in Bewegung. Dr. Johannes Bock, Radebeul bei Dresden. 11/12. 1906.
- 12h. H. 88261. Flüssigkeiten, Apparat zur chemischen Behandlung von — mit Gasen, bei welchem die Gase in Gegenwart der zu behandelnden Flüssigkeit elektrischen Stromleitungen ausgesetzt werden. Alexandre de Hempinne, Gand, Belgien. 23/6. 1904.

Klasse:

- 12m. St. 8841. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumalaun, Verfahren zur Darstellung von eisenfreiem, mikrokrySTALLINISCHEM —. Dr. Ing. Erich Strohbach, Niedersiedlitz-Dresden. 21/10. 1906.
- 12o. B. 41687. Aldehyde, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/12. 1906.
- 12o. C. 14879. Jonon, Pseudojononhydrat, Verfahren zur Darstellung von — und deren Homologen. Pierre Conlin, Genf, Schweiz. 19/2. 1906.
- 12o. F. 20170. α -Oxythionaphthencarbonsäure, Verfahren zur Darstellung der — (Thioindoxylcarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit α -Oxythionaphthen (Thioindoxyl). Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 8/5. 1906.
- 12o. K. 31481. α -Bromisovalerianylharzstoff, Verfahren zur Darstellung von —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 2/3. 1906.
- 12o. R. 22882. Formaldehydsulfoxylsäure, Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze der — aus Formaldehydsulfit durch Reduktion mit Zink und Säure. Josef Rohrer, Basel. 26/2. 1906.
- 12o. V. 6206. Aromatische Fluorverbindungen, Verfahren zur Darstellung — aus Diazo- und Tetrazolverbindungen durch Zersetzung mit konzentrierter Flußsäure. Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. 30/9. 1906.
- 12p. M. 27789. Pyrimidin-derivate, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 5/7. 1906.
- 12r. O. 5028. Holzspäne, Verfahren zur Verkohlung von —, Holzsaßgemehl u. dgl. Orłjawaoc chem. Fabrik, Jakob, Heinrich und Albert Müller, Fakao, Slavonien. 21/8. 1906.
- 29b. B. 43594. Potaschellösung, Apparat zur Gewinnung von — aus roher Wolle; Zus. z. Pat. 175421. Ernst Friedrich Bernhardt, Leisnig i. S. 9/7. 1906.
- 40c. B. 42688. Aluminium, Verfahren zur Darstellung von reinem — aus unreinem, metallischem Aluminium oder dessen metallisch leitenden Verbindungen durch schmelzflüssige, elektrolytische Raffination. Anson Gardner, Betts, Troy, V. St. A. 30/8. 1906.
421. W. 28508. Pipette, Vorrichtung zum Festbinden einer eingeschlossenen — auf der Flasche. Fritz Weißé, Haspe i. W. 15/10. 1906.
- 78c. B. 43651 und 43816. Nitrokörper, Verfahren zur Verdrängung schmelzbarer explosiver —. Christian Emil Bichel, Hamburg. 16/7. 1906 u. 8/8. 1906.
- 78c. C. 14628. Nitriersäure, Verfahren zur Wiedergewinnung der — bei der Herstellung von Schießbaumwolle und ähnlichen Stoffen. Dr. Conrad Clausen, Berlin. 21/5. 1906.
- 89d. B. 43477. Lösungen, Verfahren zum Eindampfen von —, insbes. von Zuckerlösungen. Rudolf Bergmann, Breslau u. 25/6. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1** (Fernsprecher Amt VI 2819) und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis $\mathcal{M}$ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis $\mathcal{M}$ 0.60.

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Ele- u. Kühlmachines
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
süssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Vorwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 88 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäss nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemässer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Gallissard de Marignac

publiées par E. Ador.

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I. 56 et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. 839 pages avec 7 planches.

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.



**Knet- & Misch-
Maschinen**

für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie.

Draiswerke
G. m. b. H.
Mannheim-Waldhof.

[127]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik.

Freiberg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [128]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

**Wiebecke, R., Geschichtliche Entwick-
lung unserer Kenntnisse der Plasmale
und verwandter Körper.**

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

**Braunstein bis 95°
Flussspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfohlen

Otto Minner & Co., Dampfmaschinen-
fabrikanten,

Arnstadt i. Th. [129]

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertz. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Ellis (H. R.), Kühler 601.
Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Schüttelapparate 601.
Bodenburg (H.), Automatische Quecksilberluftpumpe 601.
Banwes (F.), Schwefelwasserstoffapp. 603.
Allgemeine und physikalische Chemie.
Riedel (F.), Chem. Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darst. 603.
Barlow (W.) u. Pope (W. J.), Erörterung der Atomtheorie, welche chem. u. krystallograph. Struktur in Verb. setzt und die Natur der Wertigkeit demonstriert 603.
Erdmann (H.), Atomgewichte 603.
Coblentz (W. W.), Krystallwasser und Konstitutionswasser 603.
Lehmann (O.), Gestaltungskraft fließender Krystalle 604.
Bruni (G.) u. Vanzetti (B. L.), Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte 604.
Lundén (H.), Amphotere Elektrolyte 605.
Hallwachs (W.), Lichtelektr. Ermüdung 605.

Grunmach (L.) und Weidert (F.), Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektr. Leitfähigkeit der Metalle 605.
Berthelot (D.), Berechnung der Molekulargewichte von Gasen 606.
Füchtbauer (Ch.), Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen 606.
Berthelot (M.), Chem. Erscheinungen durch calorische und elektr. Erwärmung 606.
Macchia (P.), Wärmeleitvermögen bei gewöhnl. und tiefen Temperaturen 607.
Cassuto (L.) u. Occhialini (A.), Explosionspotentiale bei hohen Drucken. Pachenesches Gesetz 607.

Anorganische Chemie.

Fischer (Franz) u. Masseney (K.), Darst. von Ozon durch Elektrolyse 607.
Manchot (W.) und Zechentmayer (K.), Ferrorverbb. des NO 608.
Döllfus (R.), Einw. der Alkaliliclate auf die lösl. Metallsalze 610.

Bengade (E.), Wasserfreie Oxyde der Alkalimetalle 610.
 Kühling (O.), Aus Erdalkalicarbonaten, C u. N entstehende Prodd. 610.
 D'Ans (J.), Calciumammoniumsulfate 611.
 Hinrichs (G. D.), Atomgewicht des Dysprosiums 612.
 Binet du Jassonneix, Verbb. von Cr u. B 612.
 Szilard (B.), Kolloidale Verb. des Th mit U 612.
 Werner (A.) u. Jantsch (G.), Stereoisomere Diaquodithylen diaminkobaltsalze 613.
 Werner (A.), Hydrolyse und stereoisomere Hydroxoquodithylen diaminkobaltsalze 614.
 Boltwood (B. B.), Erzeugung von Ra aus Aktinium 616.
 Eve (A. S.), Aktivität von Ra und Th, gemessen durch ihre γ -Aktivität 616.
 Himstedt (F.) u. Meyer (G.), Spektralanalyse des Eigenlichts von Radiumbromidkristallen 617.
 Hers (W.) u. Anders (G.), Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen 617.
 Derichsweiler (R.), Bandenspektren der Kupferhaloide 618.
 Foerster (F.) u. Blankenberg (F.), Cuprosulfat 618.
 Müller (Erich) u. Spitzer (F.), B. v. Kupferperoxyd durch Elektrolyse 619.
 Dawson (H. M.), Ammoniakalische Kupferlösungen 619.
 Purvis (J. E.), Einfl. eines magnet. Feldes auf die Funkenspektren von Ti, Cr u. Mn 620.
 Gain (G.), Sulfate des vierwert. Vd 620.
 Guertler (W.) u. Tammann (G.), Legierungen von Cu u. Ni 620.
 v. Vegesack (A.), Zink-Thallium- und Zink-Eisen-Legierungen 620.

Organische Chemie.

Oddo (G.), Mesohydrie 622.
 Clarke (L.), Octan 624.
 Holmes (J.), Theorie der Lösungen 625.
 Wohl (A.) u. Roth (H.), α, α -Dichlorisopropylalkohol und Darst. des Dichloraldehyds 625.
 Windaus (A.), Cholesterin 626.
 Lifschütz (J.), Oxydation des Cholesterins. Oxycholesterine, Cholsäure 627.
 Franke (A.), Kohn (M.), Thiel (E.) u. Zwiauer (K.), Darst. von β -Glykolen aus Aldolen u. Organomagnesiumverbb. 627.
 Demjanow (N.), n-Butylnitrosit und n-Butylendiamin 628.
 Berthaud (J.), B. der organ. Phosphorverbb. 628.
 Harries (C.) u. Temme (P.), Mono- und trimolekulares Glyoxal 629.
 Altmann (A.), Einw. von CO₂ auf was. Bleiacetatlagg. 630.
 Trillat (A.), B. von Formaldehyd bei der Verbrenn. von Zucker 630.
 Pellet (H.) und Fribourg (Ch.), Viscosität von Rohr- und Invertzuckerlagg. 631.
 Diels (O.) u. Meyerheim (G.), Kohlen-suboxyd 631.

Green (W. V.), 1,3,5-Trijod-2-chlorbenzol 632.
 Tingle (J. B.) u. Blanck (F. C.), Nitrierung von Anilin und Derivaten 632.
 Marquis (R.), Hydroxamsäuren 633.
 Reverdin (F.) u. Cuisinier (L.), Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoylamino phenols u. des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylamino phenols 634.
 Michael (A.) u. Lamb (A. B.) Isomerie der Äthylumar- u. der Äthylumarinsäure 634.
 Berg (A.), Molekulargewicht des Elaterins 636.
 Wedekind (E.), Santonin 636.
 Thoms (H.), Rottlerin 637.
 Hepner (H.), Nitroderivate des β -Naphthochinolins 637.
 Aron (H.) und Müller (F.), Lichtabsorption des Blutfarbstoffes 638.
 Freund (M.) u. Wirsing (A.), p-Dimethylaminoindigo 638.
 Freund (M.), Narcein 639.
 Curtius (Th.), Darapsky (A.) und Müller (Ernst), 1,2,4,5-Tetrazin 642.
 Bang (I.), Thymusnucleinsäuren 642.

Physiologische Chemie.

Gaidukov (N.), Ultramikroskop. Unters. der Stärkekörner, Zellmembranen und Protoplasten 643.
 Tunmann, Calciumoxalat in der Radix Columbo 643.
 Pellet (H. u. L.), Kolloidwasser. Einfl. des Marks auf die Zuckerrübenanalyse 643.
 Fromherz (K.), Furool und Methylfurool liefernde Bestandteile der Lignocellulose 643.
 — Best. des Methylfurools 645.
 Hanriot (M.), Aktive Substanzen der Tephrosia Vogelii 646.
 Petruschewsky (A.), Einfl. der Temperatur auf die Arbeit des proteolyt. Ferments und der Zymase in abgetöteten Hefezellen 646.
 Hoyer (E.), Fermentative Fettsäurepaltung 646.
 Peckolt (Th.), Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens 647.
 Krimberg (R.), Verbb. des Carnitins 648.
 Kutscher (F.), Identität des Ignotins mit dem Carnosin 649.
 Vernon (H. M.), Vork. von Erepain im Pankreas 649.
 Ewald (W.), Physiologie der oxydativen Blutfermente 649.
 Boldyrew (W.), Lipase des Darmsaftes 649.
 Sundström (S.), Ernährung bei freigeählter Kost 650.
 Krogh (A.), Bildung von freiem N bei der Darmgärung 650.
 Hämäläinen (I.) u. Helme (W.), Eiweißstoffwechsel 650.
 Bona (P.) u. Müller (W.), Ersatz von Eiweiß durch Leim 650.
 Völitz (W.), Verwertung des Betains durch den Wiederkäuer 650.
 v. Wendt (G.), Einw. des Alkohols auf die Körpertemperatur 650.
 Hellsten (A. F.), Einw. des Alkohols auf die Leistungsfähigkeit des Muskels 651.
 Piccinini (P.), Pharmakolog. u. klin. Unters. über Forgenin 651.

Chevallier (J.), Pharmakodynamische Wrkg. eines in den Wurzeln der frischen Valeriana enthaltenen Alkaloids 651.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Slator (A.), Zwischenprodd. der alkohol. Gärung 651.

Iwanow (I.), Synthese der phosphorgan. Verbb. in abgetöteten Hefezellen 651.

Kaserer (H.), Stickstoffbakterien mit autotropher Lebensweise 652.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Balland, Verteilung des S in Nahrungsmitteln 653.

Teyxeira (G.), Milchindustrie in Perugia 653.

Krüger (F.), Veränderung der Milch durch NaOH oder KOH 653.

P., Sanella 653.

Wedemeyer (K.), Njave-Butter 654.

Haas (B.), Österreichische Naturweine 654.

Pellet (H.), Salicylsäure in Tomaten 654.

Agrikulturchemie.

Alway (F. J.), Steppenböden 654.

Alway (F. J.) u. Gortner (R. A.), Steppenböden 655.

Ampola (G.) und Sante de Grazia, Denitrifikation des Erdbodens 655.

Köck (G.), Bekämpfung der Plasmospora Cubensis 656.

Calabrese (G. A.), Düngewert des Schlammes von Hanfrösten 656.

Sante de Grazia u. Caldieri (S.), Einfl. von Düngern auf die Zus. der Roggensamen 656.

Sante de Grazia, Einw. der das NaNO₃ verunreinigenden Salze auf die Vegetation 656.

Remy (Th.), Nitragin- und Nitrokulturen als Impfmittel für Hülsenfrüchte 656.

Mineralogische und geologische Chemie.

Doelter (C.), Unters. der Silicatschmelzen 657.

Neugebauer (F.), Krystalltracht von einfachen Krystallen u. Karlsbader Zwillingen des Orthoklases 657.

Zambonini (F.), Zeolithstudien 657.

Cornu (F.), Pleochroismus mit basischen Teerfarbstoffen angefarbter Silicate 658.

Spielmann (P. E.), Ursprung des Gagats 658.

Mc Intosh (J. G.), Ursprung des Gagats 659.

Lindsey (C. R.), Brookit im Eisenstein 659.

Sjögren (H.), Einschlüsse in einem Gangquarz 659.

Vogt (J. H. L.), Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen 659.

Slavik (F.), Kontakte von Granit mit Kalkstein 659.

Zambonini (F.), Metamorphosierter Gabbro 660.

Bownocker (J. A.), Vork. und Ausbent. des Petroleums und natürlichen Gases in Ohio 660.

Potonié (H.), Recenter Pyropissit 661.

Magri (G.), Radioaktivität des Thermal-schlammes aus den Bädern von Lucca 661.

Henrich (F.), Fumarolentätigkeit 661.

Lauroix (A.), Zus. des Staukegels der Montagne Pelée 662.

Analytische Chemie.

Baissac (L.), Verwendung einer Quarzplatte 662.

Strache (H.), Jahoda (R.) u. Gensken (U.), Autolyasator sur fortlaufenden automat. Gasanalyse 662.

Pfeiffer (O.), Apparate für Gasanalyse 663.

Holde (D.) und Schlüter, Dennstedt- und Heraeus-Ofen 664.

Bianchi (G.), Best. der Halogene in organ. Substanzen 664.

Pfeiffer Korrektionsstafel sur Best. des Heizwertes von Leuchtgas 665.

Rupp (E.), Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie 665.

Milobendski (T.), Jodometr. Titerbest. von KMnO₄ 665.

Kinder (H.), Metallisches Eisen als Titersubstanz für KMnO₄ 665.

Berger (E.), Best. des freien S 666.

Wagner (H. W.), Nachweis der HNO₃ und HNO₂ 666.

Chapman (A. C.) und Law (H. D.), Nachweis geringer Mengen Arsenik 667.

Artmann (P.) und Skrabal (A.), Jodometr. Ammoniakbest. 667.

Funk (W.), Trennung des Co von Mn u. Fe durch KNO₃ 668.

Koch (H.), Untersuchungsmethoden für die elektrol. Kupferraffination 668.

Guillemand (H.), Best. der Nitrile und Carbylamine 669.

Alvarez (E. P.), Farbenrkk. organischer Verbb. 669.

Pellet (H. u. L.), Klärung von Rübensäften mit Phosphorwolframsäure 670. — Einfl. des Kolloidwassers bei der Zuckerbest. in Rüben 670.

Ludwig (W.), Best. der Rohfaser in Cellulose und Kakao 670.

Matthes (H.), Wert der Rohfaserbestimmung zur Beurteilung des Kakao 670.

Scala (A.), Nachweis von Margarine im Schafkäse. — Best. von Fett im Käse 671.

Robin (L.), Nachweis von Verfälschungen der Butter durch Kokosfett und Oleomargarine 672.

Schumm (O.), Guajakblutprobe etc. 672.

Rusche (W.), Nachweis von Pferdefleisch durch Glykogenanalyse 673.

Marchlewski (L.), Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode 673.

Madsen (E. H.), Herapatitreaktion 673.

Fühner (H.), Thalleocheinreaktion 673.

Vaubel (W.) und Scheuer (O.), Best. der Gerbstäure in Gerbstoffen 675.

Boules (V.), Best. der Terpenalkohole in ätherischen Ölen 675.

Vamvakas (J.), Anwend. des Neßlerschen Reagens zur Charakterisierung der Gummierarten 676.

Calvi (G.) u. Malacarne (M.), Toxikolog. Nachweis von HCN 676.

Tóth (J.), Kohlenoxydbest. im Tabakrauche 676.

Technische Chemie.

Heller (H.), Eisigbildner 677.

Pellet (H.), Reduzierende Zucker der Rohrzuckermelasse 677. — In den Melassen enthaltene Sulfite u. Sulfate 677. — Reinheit der letzten Diffusionsäfte 677.

Vieweg (W.), Zellstoffforschungen 677.

Lévy (L.), Die Gesetze der Immunität in der Praxis 677.

Suida (W.), Ursache der Färbung animalischer Fasern 677.

Wichelhaus (H.) u. Vieweg (W.), Schwefelfarbstoffe 679.

Rakusin (M.), Känflische Benzine 680.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten 680*.

Béhal (A.) u. Sommelet (M.), Darst. von Alkoxyglykolen 680*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromat. Amine 681*.
— Darst. von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromat. Amine 682*.
— Darst. beständiger Verb. aus Aldehyden und Hydroisulfiten 682*.

Bibliographie 683.

Namenregister.

- | | | | |
|---|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Altmann, A. 630. | Curtius, Th. 642. | Himstedt, F. 617. | Müller, E. 619. 642 |
| Alvarez, E. P. 669. | D'Ans, J. 611. | Hinrichs, G. D. 612. | Müller, F. 638. |
| Alway, F. J. 654. 655. | Darapsky, A. 642. | Holde, D. 664. | Müller, W. 650. |
| Ampola, G. 655. | Dawson, H. M. 619. | Holmes, J. 625. | Neugebauer, F. 657. |
| Anders, G. 617. | Demjanow, N. 628. | Hoyer, E. 646. | Oochialini, A. 607. |
| Aron, H. 638. | Derichsweiler, B. 618. | Iwanow, L. 651. | Oddo, G. 622. |
| Artmann, P. 667. | Diels, O. 631. | Jahoda, R. 662. | P. 653. |
| Badische Anilin- und Soda-Fabrik 680. 681. 682. | Doelter, C. 657. | Jantsch, G. 616. | Peckolt, Th. 647. |
| Baissac, L. 662. | Dollfus, R. 610. | Kaserer, H. 652. | Pellet, H. 631. 643. 654. 670. 677. |
| Bailland 653. | Ellis, H. R. 601. | Kinder, H. 665. | Pellet, L. 643. 670. |
| Bang, I. 642. | Erdmann, H. 603. | Koch, H. 668. | Petruschewsky, A. 646. |
| Barlow, W. 603. | Eve, A. S. 618. | Köck, G. 656. | Pfeiffer 665. |
| Béhal, A. 680. | Ewald, W. 649. | Kohn, M. 627. | Pfeiffer, O. 663. 665. |
| Berg, A. 636. | Fischer, F. 607. | Krimberg, R. 648. | Piocchini, P. 651. |
| Berger, E. 666. | Foerster, F. 618. | Krogh, A. 650. | Pope, W. J. 603. |
| Berthaud, J. 628. | Franke, A. 627. | Krüger, F. 653. | Potonié, H. 661. |
| Berthelot, D. 606. | Freund, M. 638. 639. | Kühling, O. 610. | Purvis, J. E. 620. |
| Berthelot, M. 606. | Fribourg, Ch. 631. | Kutscher, F. 649. | Rakusin, M. 680. |
| Bianchi, G. 664. | Fromhers, K. 643. 645. | Lacroix, A. 662. | Ranwez, F. 603. |
| Rinet du Jassonneix 612. | Füchtbauer, Ch. 606. | Lamb, A. B. 634. | Remy, Th. 656. |
| Blank, F. C. 632. | Fühner, H. 673. | Law, H. D. 667. | Rengade, E. 610. |
| Blankenberg, F. 618. | Funk, W. 668. | Lehmann, O. 604. | Reverdin, F. 634. |
| Bodenburg, H. 601. | Gaidukov, N. 643. | Lévy, L. 677. | Riedel, F. 603. |
| Boldyrew, W. 649. | Gain, G. 620. | Lifschütz, J. 627. | Robin, L. 671. |
| Boltwood, B. B. 616. | Genzken, U. 662. | Lindsey, C. R. 659. | Rona, P. 650. |
| Boulez, V. 675. | Gortner, B. A. 655. | Ludwig, W. 670. | Roth, H. 625. |
| Bownocker, J. A. 660. | Green, W. V. 632. | Lundén, H. 605. | Rupp, E. 665. |
| Bruni, G. 604. | Grunmach, L. 605. | Macchia, P. 607. | Rusche, W. 672. |
| Calabrese, G. A. 656. | Guertler, W. 620. | Mc Intosh, J. G. 659. | Sante de Grasia 655. 656. |
| Caldieri, S. 656. | Guillemand, H. 669. | Madsen, E. H. 673. | Scala, A. 671. |
| Calvi, G. 676. | Haas, B. 654. | Magri, G. 661. | Scheuer, O. 675. |
| Cassuto, L. 607. | Hämäläinen, I. 650. | Malacarne, M. 676. | Schlüter 664. |
| Chapman, A. C. 667. | Hallwachs, W. 605. | Manchot, W. 608. | Schumm, O. 672. |
| Chevalier, J. 651. | Hanriot, M. 646. | Marchlewski, L. 673. | Sjögren, H. 659. |
| Clarke, L. 624. | Harries, C. 629. | Marquis, R. 633. | Skrabal, A. 667. |
| Coblents, W. W. 603. | Heller, H. 677. | Massenez, K. 607. | Slator, A. 651. |
| Cornu, F. 658. | Hellsten, A. F. 651. | Matthes, H. 670. | Slavik, F. 659. |
| Cuisinier, L. 634. | Helme, W. 650. | Meyer, G. 617. | Sommelet, M. 680. |
| | Henrich, F. 661. | Meyerheim, G. 631. | Spielmann, P. E. 658. |
| | Hepner, H. 637. | Michael, A. 634. | Spitzer, F. 619. |
| | Herz, W. 617. | Milobendzki, T. 665. | |

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 9.

27. Februar.

Apparate.

Henry R. Ellis, Verbesserter Liebigescher Kühler. Bei Verwendung des Kühlers als Rückflußkühler wird die kühlende Oberfläche dadurch vergrößert, daß in das Kühlrohr ein aus Glasröhren gebildeter Kühler von gleicher Länge und der Form, wie er in kleinem Maßstabe bei den Molekulargewichtsbest. nach der BECKMANN'schen Siedepunktmethode benutzt wird, eingehangen, und das aus dem Kühlmantel des LIEBIG'schen Kühlers austretende Kühlwasser noch durch diesen zweiten Kühler geleitet wird. (Chem. News 95. 52. 1/2.) HAHN.

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Neue Schüttelapparate für Laboratorien. Während die üblichen Schüttelapp. entweder nur Rotationsbewegung oder nur Vor- und Rückwärtsbewegung besitzen und daher ihren Zweck nur unvollkommen erfüllen, haben die im Original abgebildeten beiden App. Doppelbewegung. Bei dem einen App. (für Flaschen bis zu 10 l), läßt sich gleichzeitig sowohl eine Vor- und Rückwärtsbewegung als auch eine doppelt so schnelle Hoch- und Niederbewegung bewerkstelligen und jede der beiden Bewegungsarten unabhängig von der anderen ausschalten. Der andere App. (für Flaschen bis zu 5 l) ist sowohl für Rotationsbewegung als auch für gleichzeitige Vor- und Rückwärtsbewegung konstruiert, wodurch ebenfalls eine äußerst kräftige Durchschüttelung erzielt wird. — Die App. sind von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf zu beziehen. (Chem.-Ztg. 30. 1146. 17/11. 1906. Berlin N. 4.) HAHN.

H. Bodenburg, Neue automatisch wirkende Quecksilberluftpumpe. (Vgl. Fig. 19.) Die Wirkungsweise der Pumpe ist folgende: Mit Hilfe einer Vorpumpe (Wasserstrahlpumpe) wird durch das Schlauchansatzstück *a* Luft aus dem Quecksilberreservoir *R* angesaugt, welches durch das Lippenventil *b* und das in den Schliff *d* eingeschliffene Glasrohr *c* mit der Kugel *K* in Verbindung steht. Diese steht durch die Schlauchverb. *e*, die Luftfalle *f* und das Capillarrohr *g* in Verb. mit dem Pumpenkörper *P* und durch diesen schließlich in Verb. mit dem leer zu pumpenden Rezipienten. Die Vorpumpe wird also die Quecksilberpumpe und den Rezipienten zuvor auf eine gewisse Luftverdünnung bringen, welche der Leistungsfähigkeit der ersteren entspricht (ca. 10 mm Quecksilbersäule). An das System sind ferner angeschlossen die beiden Steigrohre *h* und *i*, in welchen, entsprechend der fortschreitenden Luftverdünnung in *R*, aus dem tiefer gelegenen Gefäße *G* Quecksilber aufsteigt. Die Länge des kürzeren Glasrohres *h* entspricht der Förderhöhe, welche die Vorpumpe zu leisten vermag. Der Atmosphärendruck, welcher durch das Röhrchen *k* auf das Quecksilber im Gefäße *G* drücken kann, wird dieses in das Reservoir *R* hinüber entleeren. Hierdurch wird zuletzt die untere Öffnung des Standrohres *h* freigelegt, so daß Luft in das Reservoir einströmen kann. Der hierdurch erzeugte Überdruck schließt das Lippenventil *b*, so daß die Kugel *K* ihr Vakuum behält, und das Quecksilber des Reservoirs wird durch den Schlauch *l* im

Pumpenkörper *P* hochgetrieben. Beim Aufsteigen des Quecksilbers schließt dieses das Schwimmerventil *m*, während die im Pumpenkörper *P* befindliche Luft durch das Capillarrohr *g* in die Luftfalle getrieben wird, von wo aus sie durch den Schlauch *e* in die noch evakuierte Kugel *K* entweichen kann. Das nachdrängende Quecksilber füllt die Luftfalle *f* aus und fließt durch die Schlauchleitung *n* in den Hohlsliff *d* und von dort durch das Rohr *i* in das Gefäß *G*. Das Quecksilber-

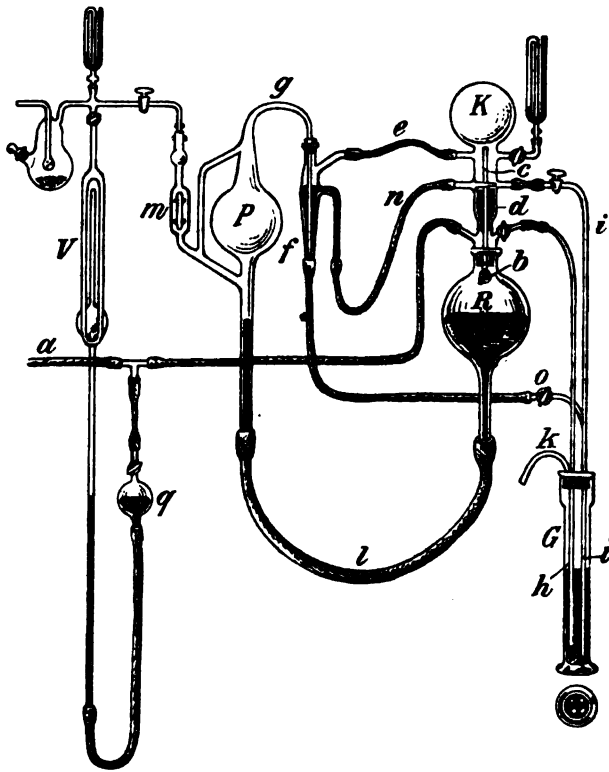


Fig. 19.

niveau in *G* steigt und verschließt dabei die untere Öffnung von *h*. Sofort gewinnt die Saugwrkg. der Vorpumpe wieder die Überhand, und das Quecksilber sinkt in *P* langsam zurück, bis sich der Druckausgleich zwischen *P* und Rezipient vollzogen hat. Inzwischen hat sich *G* durch Rohr *h* wieder nach *R* entleert, und mit dem Einstromen von Luft nach *R* beginnt das neue Spiel. Der Hahn *o* hat den Zweck, vor Anstellen der Pumpe das Quecksilber aus der Luftfalle *f* abzulassen, um das anfängliche Schlagen der Luftblasen zu vermeiden. Zur dauernden Kontrolle des fortschreitenden Vakuums ist mit der Pumpe ein Präzisionsmanometer *V* der MACLEODschen Art so in Verb. gebracht, daß das Quecksilberreservoir *q* desselben gleichfalls wie *R* periodischen Druckschwankungen unterworfen wird, wodurch bei jedem Hube das Quecksilber zur vergleichenden Ablesung im Manometer hochgetrieben wird. — Zu beziehen von RICH. MÜLLER-URI in Braunschweig. (Pharm. Zeitung 51. 1010. 14/11. 1906.)

BLOCH.

F. Ranwez, Neuer Schwefelwasserstoffapparat. Dort, wo man H_2S nicht ständig und in größerer Menge braucht, sind die gewöhnlich benutzten App. zu umständlich und auch zu kostspielig. Vf. beschreibt deshalb einen für diese Zwecke geeigneten App., welcher aus einer U-förmigen, auf der einen Seite eingeschnürten Röhre besteht; diese Seite nimmt das Schwefeleisen (30–50 g) auf und ist mit einem mit Ableitungsröhr und Quetschhahn versehenen Stopfen verschlossen, während in die andere die Säure kommt. Der ganze App. ist auf einem einfachen Holgestell befestigt und hat sich sehr bewährt. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 7–9. 15/1.)
DITTRICH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Riedel, Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darstellung. Während der wissenschaftliche Chemiker hauptsächlich das Endprodukt einer Rk. studiert, legt der technische Chemiker den Hauptwert auf die Arbeitsweise. Eine Theorie, die den Bedürfnissen des Praktikers gerechter würde, als die bisher übliche, brauchte nicht auf atomistischer Grundlage aufgebaut zu sein. So ist der Antiatomistiker WALD selbst ein Techniker. WALD und OSTWALDS einschlägige Arbeiten werden rekapituliert, besonders die Phasenregel in der WALD'schen Darst. und die OSTWALD'sche FARADAY-Lektüre. Neues wird nicht gebracht. (Z. f. angew. Ch. 19. 2113–22. 28/12. [30/5.]* 1906. Hamburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Erdmann, Die einfachsten Atomgewichte. Vf. geht auf die Artikel von G. D. HINRICHS (cf. S. 319) ein und meint, daß die internationale Atomgewichtskommission mit der Tabelle von 1905 ihre Arbeit zu einem gewissen Abschluß gebracht hätte und keine neuen Tafeln mehr zu publizieren brauchte. HINRICHS' Behauptung, daß er im Besitze der absoluten Atomgewichte sei, wird kritisiert. STAS' Verdienst bleibt es, das PROUTSche Gesetz widerlegt zu haben. Die Grundlage der Polemiken von HINRICHS ist eine aprioristische Annahme gefährlichster Art. Die Annahme von Sauerstoff als Basis für die Atomgewichte hat deren Zahlen nicht stabiler gemacht, wie die Unsicherheit der Werte von Ag u. Cl beweist. Vf. tritt erneut für Wasserstoff als Basis ein. — Die Abweichungen vom BOYLE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz sind bei den meisten Gasen viel zu bedeutend, als daß man genaue Atomgewichtswerte aus den Gasdichten ableiten könnte. — Auf jeden Fall ist eine größere Stabilität in den Atomgewichtswerten anzustreben. (Chem.-Ztg. 31. 95–97. 30/1. 128. 6/2.)
W. A. ROTH-Greifswald.

William Barlow und William Jackson Pope, Eine Erörterung der Atomtheorie, welche chemische und kristallographische Struktur in Verbindung setzt und die Natur der Wertigkeit demonstriert. Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist bereits referiert worden (S. 2). In Bezug auf das reichhaltige Material, welches zur Prüfung der neuen Theorie herangezogen wird, und welches zum großen Teil kristallographischer Natur ist, muß auf das Original verwiesen werden. (J. Chem. Soc. London 89. 1875–1744. Nov. 1906. Municipal school of Technology. Victoria Univ. of Manchester.)
SACKUR.

William W. Coblentz, Krystallwasser und Konstitutionswasser. Viele Molekeln haben die Fähigkeit, sich mit W. zu verbinden und dieses beim Erwärmen wieder abzuspalten. Die Temperatur, bei der diese Abspaltung vor sich geht, ist bei den einzelnen Stoffen ganz verschieden; auch werden häufig bei ein und demselben Stoff nicht alle Molekeln des gebundenen W. gleich leicht abgegeben. Deshalb

hat man angenommen, daß die Bindung der Wassermolekeln nicht stets gleichartig sei, und hat Krystallwasser und sogenanntes Konstitutionswasser unterschieden. Eine Aufklärung über den inneren Bau einer Molekel kann man durch Unters. ihres Absorptionsspektrums im Infrarot gewinnen (cf. COBLENTZ, *Phys. Review* 20. 252. 1905 u. KÖNIGSBERGER, *Ann. der Physik* [3] 61. 703. 1897). Es war zu vermuten, daß diejenigen Verbb., die die H_2O -Molekeln als Ganzes enthalten, auch die dem W. eigenen Absorptionsbanden bei $3,0$, $4,75$ und $6\ \mu$ zeigen würden. Zur experimentellen Best. der infraroten Absorption wurde ein Spiegelspektrometer, Steinsalsprisma und ein NICHOLSSches Radiometer verwandt. Von den zu prüfenden Mineralien wurden dünne Schiffe hergestellt. Bei den folgenden Mineralien und Salzen wurden die Absorptionsbanden des W. gefunden: *Selenit*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *Anhydrit*, $CaSO_4$, *Quarz*, SiO_2 , *Opal*, $SiO_2 \cdot xH_2O$, *Calciumchlorid*, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, *Kaliumferrocyanid*, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, *Maltose*, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, *Lactose*, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, *Raffinose*, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$, *Rohrzucker*, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Letzterer scheint also entgegen der üblichen Auffassung Krystallwasser zu enthalten. Keine Wasserbanden, dagegen andere charakteristische Absorptionsstreifen zeigen *Manganit*, $MnO \cdot OH$, *Bauxit*, $Al_2O_3 \cdot OH$, *Hydrargillit*, $Al(OH)_3$, *Diaspor*, $AlO \cdot OH$, *Datolit*, $Ca(BOH)_2SiO_4$, *Portlandcement*, *Talk*, $H_2Mg_3Si_4O_{12}$, *Serpentin*, $H_2(MgFe)_2SiO_4$, und verschiedene Glimmersorten, ferner *d-Fructose* und *d-Glucose*. Die Zusammenstellung der Absorptionsspektren ergibt, daß der Hydroxylgruppe eine ausgeprägte Bande bei $3\ \mu$, der SO_4 -Gruppe Banden bei $4,55$ und $9,1\ \mu$ zukommen. Wichtig ist, daß *Talk* im Gegensatz zum *Serpentin* keine Hydroxylgruppe enthält. (*Jahrb. für Radioaktivität und Elektronik* 3. 397—421. 5/2. 1907. [20/11. 1906.] Washington D. C. Bureau of Standards.)

SACKUR.

O. Lehmann, *Die Gestaltungskraft fließender Krystalle*. Zusammenfassender Vortrag auf der Naturforscher- und Ärzteversammlung zu Stuttgart. Cf. die Referate in C. 1906. I und II. (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* 4. 331—45. 30/10. 1906; *Physikalische Ztschr.* 7. 722—29. 1/11. [17/9.*] 1906. Karlsruhe-Stuttgart.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bruni u. B. L. Vanzetti, *Über die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte*. Eine Publikation von BUSCAGLIONI u. PURGOTTI (*Atti del R. Ist. Botan. di Pavia* [N. F.] 11) wird ausführlich rekapituliert: Nach den Vers. dieser Vff. diffundieren die Ionen eines Salzes vollständig unabhängig voneinander, ferner ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen der Quadratwurzel ihres Atomgewichtes umgekehrt proportional, ferner diffundieren verschieden konz. Legg. desselben Salzes gleich schnell. Alle drei Schlüsse sind sehr unwahrscheinlich. Die Vff. der vorliegenden Arbeit wiederholen die Messungen von BUSCAGLIONI u. PURGOTTI mit deren App. Legg. von Salzen, die miteinander Ndd. geben, wandern in einem horizontalen Glasrohr gegeneinander in Gelatine. Arbeitet man mit Legg. von Ag_2SO_4 und $BaCl_2$, so bildet sich der Nd. von $BaSO_4$ erst erheblich später als der $AgCl$ -Nd. Dies überraschende Phänomen erinnert an die Vers. von MORSE und PIERCE (*Z. f. physik. Ch.* 45. 489; C. 1904. I. 2) und läßt sich ebenso durch Übersättigung erklären: Das Instabilitätsprod. von $BaSO_4$ ist größer als das von $AgCl$. Läßt man $CuSO_4$ diffundieren, so wandert der blauen Leg. immer eine farblose, stärker brechende Schicht voraus, welche die hydrolytisch abgespaltene H_2SO_4 enthält, wie durch die Entfärbung von schwach alkal. Phenolphthaleingelatine leicht gezeigt werden kann (Vorlesungsversuch). Läßt man $CuSO_4$ und $BaCl_2$ gegeneinander diffundieren, so bildet sich der $BaSO_4$ -Nd. stets einige mm vor der blauen Schicht, während bei der Untera. von $CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ die Fällung am Kopf der blauen Schicht eintritt. Der Ort, wo die beiden Ndd. entstehen, entspricht nicht den Anschauungen über die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Ionen von BUSCAGLIONI und

PURGOTTI. Eine n. u. eine 2-n. CuSO_4 -Lsg. diffundieren etwa gleich schnell, eine $\frac{1}{5}$ - und eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. aber erheblich langsamer; dasselbe wird für andere gefärbte Lsgg. beobachtet. Von den verdünnteren Lsgg. geht relativ mehr in die Gelatine als von den konz., was seinen Grund in der stärkeren Dissoziation haben dürfte. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 705—15. 2/12. 1906. Mailand. Lab. f. allgem. Chem. an d. K. Landwirtsch. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Harald Lundén, Bemerkungen zur Theorie der amphoteren Elektrolyte. Vf. reifiziert einige Angaben seiner früheren Arbeit (Z. f. physik. Ch. 54. 532; C. 1906. I. 1014). Folgender Schluß ist falsch: Das Anhydrid eines amphoteren Elektrolyten stellt ein Salz einer schwachen Base und einer schwachen S. dar, also kann man den Hydrolysegrad nach der bekannten Formel von ARRHENIUS berechnen und damit auch die Mengen von innerem Salz und Hydrat. Die Berechnungen über den Hydrolysegrad des inneren Salzes und die Wärmetönungen der Rk.: amphoterer Elektrolyt $\rightleftharpoons$ inneres Salz sind unrichtig. Aus K_S und K_B lassen sich die relativen Mengen von Hydrat und Anhydrid nicht berechnen. Das Gleichgewicht ist komplizierter, die Zahl der möglichen Rkk. größer, als angenommen war. Eine erneute Diskussion der Möglichkeiten führt zu dem Schluß: Bei amphoteren Elektrolyten kann nicht gleichzeitig das Leitvermögen gering und die experimentell bestimmbaren K_K , K_B und K_S groß sein. (Arkiv för Kemi 2. Nr. 18. 1—6. 21/3. 1906. [Jan. 1906.] Stockholm.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung. Die bisherigen Erklärungsverss. sind unzureichend, wie durch ihre eingehende Diskussion gezeigt wird. Auch die B. von elektrischen Doppelschichten kommt nur als Nebenursache in Betracht. Die Verss. mit Cu und CuO in gereinigter und gewöhnlicher Luft führen zu der Vermutung, daß hier eine Wrk. des Ozons vorliegt (cf. Physikalische Ztschr. 5. 489; C. 1904. II. 875). In Wasserstoff kann dieselbe Ermüdung wie in Luft stattfinden. Der Einfluß des Evakuierens, Abkühlens und Erhitzens weist auf die Wrkg. von absorbiertem Gas hin. Vf. stellt fest, daß die starke Einw. des Ozons nicht auf Oxydation beruht und auch nicht kontaktelektrischen Ursprungs ist, es muß also eine direkte Wrkg. auf die Elektrizitätsträger vorliegen. Und zwar ist anzunehmen, daß Ozon ein besonders großes Absorptionsvermögen für Elektronen hat. (Physikalische Ztschr. [7. 766—70. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 449—58. 30/10. [19/9*.] 1906. Dresden-Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

Leo Grunmach und Franz Weidert, Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Widerstandsänderungen durch Magnetisieren, die für die Elektronentheorie sehr wichtig sind, konnten bisher sicher erst beim Bi, Pb, Te, sowie bei den stark magnetischen Metallen konstatiert werden. Drähte von 0,3 mm Dicke werden, als bifilare Spirale gewickelt, mit den Enden auf Kupferstreifen gelötet und zwischen zwei Hartgummiplatten mit Wachs isoliert; noch dünnere werden auf Glimmer gespult und in Siegellack eingebettet. Mittels einer eigenartigen Differentialschaltung werden die Widerstandsänderungen, die das elektrische Feld hervorruft, direkt am Galvanometer gemessen. Untersucht werden Ag, Pt, Ta, Cd, Sn, Au, Pd, Zn, Cu, Pb, Co, Ni und Fe. Die para- und diamagnetischen Metalle zeigen im magnetischen Felde durchweg eine Widerstandsvergrößerung. Die Größe der Veränderungen steht in keinem bemerkbaren Zusammenhang mit der Suszeptibilität. Die Widerstandsänderungen nehmen mit der Feldstärke zunächst beschleunigt zu, später linear. Nach der Größe der Änderungen ordnen sich die Metalle an: Bi, Cd, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Pd, Pb, Pt, Ta. Die ferromagnetischen Metalle verhalten

sich anders. Beim Co nimmt der Widerstand von vornherein ab, bei Fe erst nach einer anfänglichen erheblichen Zunahme; doch ist es fraglich, ob sich alle Fe-Sorten so verhalten. Beim Ni ist die anfängliche Zunahme sehr gering. Ni zeigt die größte Widerstandsniedrigung, dann folgt Co, dann Fe. (Physikalische Ztschr. 7. 729—40. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 359—84. 30/1. [17/9.* 1906.] Berlin-Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

Daniel Berthelot, *Über die genaue Berechnung der Molekulargewichte von Gasen*. Vf. hat gezeigt (Journ. de Phys. 8. 263), daß man die genauen Mol.-Geww. der Gase aus den Grenzdichten zu berechnen hat, das ist aus den n. DD. multipliziert mit dem Faktor $(1-A_1)$. Die Größe A_1 , die das Verhältnis der Kompressibilität eines Gases zu der eines idealen Gases zwischen 0° und 1° darstellt, kann man: 1. direkt berechnen aus dem Verhältnis A_1 , der Werte des Prod. p_v für zwei benachbarte Drücke (etwa 1° und 2°), indem $A_1(1 + 4A_1) = A_1$. — Oder man kann den Wert von A_1 : 2. indirekt aus den kritischen Konstanten berechnen, indem, wie Vf. gezeigt hat (Travaux du Bureau International des Poids et Mesures 1902. November), die VAN DER WAALSschen Konstanten in der Nähe des n. Druckes: $a = 0,000\,000\,207\,12\, T_c^3/p_c$ u. $b = 0,000\,257\,46\, T_c/p_c$ sind (worin T_c und p_c die kritischen Konstanten) und daraus $A_1 = \frac{a-b}{1-a+b}$ ist. Die folgende Tabelle gibt die Anwendung beider Methoden zur Berechnung der Mol.-Gewichte einiger gasförmiger Verbb. und daraus der Atomgewichte verschiedener Elemente:

Element	berechnet aus der D. von	Beobachter	I. Berechnungsmethode	II. Berechnungsmethode
H	H ₂	MORLEY	1,0077	1,0076
N	N ₂	LEDUC, RAYLEIGH	14,007	14,008
N	NO	GRAY	13,997	13,998
N	N ₂ O	LEDUC	13,995	14,002
C	CO	LEDUC, RAYLEIGH	12,007	12,007
C	CO ₂	RAYLEIGH	12,0025	11,991
Cl	HCl	LEDUC	35,479	35,486
O ₂ (Basis) . . .	O ₂	LEDUC, RAYLEIGH	16,0...	16,0...

Beide Methoden geben demnach sehr gut übereinstimmende Resultate, doch ist aus theoretischen und praktischen Gründen die direkte Berechnungsmethode vorzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 76—79. [14/1*.]) BRILL.

Christian Fächtbauer, *Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen*. (Of. Physikalische Ztschr. 7. 153; C. 1906. I. 1078.) Vf. mißt die Geschwindigkeit, mit der die negativen Elektronen, die ein von Kanalstrahlen getroffenes Metall ausstrahlt, das Metall verlassen. Die Geschwindigkeit ($3-3,5 \times 10^8$ cm/sec.) ist nicht merklich abhängig von der Geschwindigkeit der einfallenden Kanalstrahlen, ferner unabhängig vom Gas und vom Einfallswinkel. Die gleichen Verhältnisse und Zahlenwerte ergeben sich für die von Kathodenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen. (Physikalische Ztschr. 7. 748—50. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 394—98. [18/9*. 1906.] Würzburg-Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Berthelot, *Vergleich zwischen den chemischen Erscheinungen, die durch rein calorische Erwärmung, und jenen, die durch elektrische Erwärmung hervorgerufen*

werden. Vf. spricht die Ansicht aus, daß man bei Prozessen u. Gleichgewichten bei höheren Temp., zwischen solchen, bei denen die Erwärmung auf irgendwelchem elektrischen Wege geschah, und solchen, wo das Erhitzen nur durch Wärmeleitung oder Wärmestrahlung erfolgte, streng unterscheiden sollte. Bei elektrischer Erwärmung kämen die Ionisation der Gase, Thermostrome zwischen den verschiedenen erwärmten Teilen des Gases und andere elektrische Einflüsse in Betracht, und man könne solche Beobachtungen daher nicht mit rein thermischen Erscheinungen in Parallele setzen oder theoretische Schlüsse daraus ziehen (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1451; C. 1906. II. 401).

So wäre z. B. nach Ansicht des Vfs. die *B. von Methan* aus Kohlenstoff und Wasserstoff dadurch zu erklären, daß geringe vorhandene Mengen von CO mit H unter dem Einfluß des elektrischen Stromes Methan bilden. Vf. schlägt eine Versuchsanordnung vor, bei der man bei elektrischer Erhitzung doch die angenommenen „elektrischen Einflüsse“ ganz vermeiden könnte, indem die Gase in einem zugeschmolzenen Quarzrohr erhitzt werden sollten, das in eine gut zur Erde abgeleitete Metallfolie eingewickelt werden müßte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 53—55. [14/1.*])

BRILL.

Pietro Macchia, Untersuchungen über das Wärmeleitvermögen bei gewöhnlichen und bei tiefen Temperaturen. Die zu untersuchenden Metallstäbe tragen in 50 mm Abstand kleine Öffnungen für Thermoelemente aus Eisen-Argentan. Die Metallsylinder stehen — bis auf das obere Ende — in einem evakuierten Rohr aus dünnem Glas, das sich unten stark verengt. Das obere Ende befindet sich in einem von temporiertem W. durchströmten Metallbehälter; das untere Ende wird auf 100° oder auf die Temperatur der fl. Luft gebracht. Auf die Berechnungsweise kann nicht eingegangen werden. Nach ca. 1 Stunde zeigen die Thermoelemente einen ganz konstanten Wärmeabfall. Die Methode gibt für gute Wärmeleiter zuverlässige Werte. Für das Verhältnis des Wärmeleitvermögens bei 16 und 100° findet der Vf. für Blei 1,016. Dabei ist die Korrektur für die Wärmestrahlung nach STEPHAN, nicht nach NEWTON berechnet. Die NEWTONsche Formel gibt ganz unwahrscheinliche Werte. Bei tiefen Temperaturen wird die Diskrepanz noch größer. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 620—30. [18/11.* 1906.] Pisa. Physik. Lab. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

L. Cassuto u. A. Occhialini, Die Explosionspotentiale bei hohen Drucken. — *Pachensches Gesetz.* Nach PACHEN hängt das Explosionspotential eines Gases in einem gleichförmigen Felde nur von dem Prod. aus der D. des Gases und dem Elektrodenabstand ab. Das Gesetz ist bisher nur bis zu Drucken von 5 Atmosphären nachgeprüft. Die Vff. gehen bis zu 100 Atmosphären in Luft und finden es innerhalb der Versuchsfehler gültig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 715—21. 2/12. 1906. Pisa. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Karl Massenex, Über die Darstellung von Oson durch Elektrolyse. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 940. 2557; C. 1906. I. 1217; II. 846.) Die elektrische B. von O₃ ist seit SCHÖNBEIN bekannt, in letzter Zeit jedoch durch andere Methoden in den Hintergrund gedrängt worden. SORET hatte schon gefunden, daß Kühlung für die Ausbeute günstig sei, MCLEOD hat durch Anwendung hoher Stromdichte Sauerstoff mit 17,38 Gewichtsprozenten O₃ dargestellt. TARGETTI und GRÄFENBERG sind weniger erfolgreich gewesen. Die Vff. bezweckten, die Be-

dingungen zu ermitteln, unter denen die Darst. des O_2 auf elektrolytischem Wege ohne Zerstörung des Elektrodenmaterials sich erreichen läßt, wobei gleichzeitig Sauerstoff mit möglich hohem O_2 -Gehalt entsteht. Als erste Bedingung ergab sich, daß die Temperatur des Elektrolyten (H_2SO_4 mit D. 1,075—1,1) nahe der Elektrode möglichst niedrig bleibt. Es wurden daher für die Anode von innen gekühlte Pt-Röhrchen in zwei Glasröhren eingeschmolzen, so daß ein U-Rohr entstand; das Pt wurde aber zunächst nur bis auf eine Strecke von 0,75 mm Länge mit Glas bedeckt. Das Elektrolysiergefäß bestand aus drei etwa in $\frac{1}{2}$ Höhe durch quer liegende Röhren verschmolzene, unten mit Kautschukstopfen verschlossene vertikale Röhren. Die beiden äußeren bildeten den Kathodenraum, das mittlere den Anodenraum. Aus diesem führte eine Glocke mit eingeschmolzenem Gasableitungsrohr das in Betracht kommende Gasgemisch ($O_2 \cdot O_2$) in die Untersuchungsgefäße. Diese bestanden aus einem nahezu horizontal gelegten, engen Glasrohr, beschickt mit neutraler KJ-Lsg., in das dicht am Boden das Gasgemisch führende Capillarrohr mündete. Ein nahe der höchst gelegenen Stelle angebrachtes seitliches Rohr diente zum Abführen der Gase in eine Aspiratorflasche. Über die weiteren Einzelheiten vgl. das Original.

Mit der erst beschriebenen Anode von 4,7 qmm Oberfläche $i = 1,45$ Amp., 81 Amp. : qcm, wurde ein Gasgemisch mit 10,3% O_2 erhalten. D. d. S. = 1,1. Bei einem Vers. mit H_2SO_4 von 1,3 D. zeigte sich nach Beendigung des Vers. das vorher matte Pt hochpoliert. Eine solche Elektrode lieferte bedeutend bessere O_2 -Ausbeute, und daher wurden alle Elektroden in dieser Weise vorbereitet. Nach mehreren Abänderungen gaben die Vff. ihren Anoden schließlich folgende Gestalt. Sie schlossen das Pt-Röhrchen auf der ganzen Strecke des mittleren Teiles in Glas ein u. entfernten dieses in nur einem sehr schmalen Strich von 6 mm Länge, 0,4 mm Breite durch Wegfeilen. Mit dieser Elektrode erhielten sie ein Gemisch mit 7,13—17,14 Gew.-% O_2 (D. der $H_2SO_4 = 1,085$, $i = 1,39$ —1,41, i : qcm = 58—59, $e = 11,3$ —11,5 Volt) und damit ein dem von MC LEOD erhaltenen gleichwertiges Resultat, aber ohne Zerstörung der Elektrode. (Z. f. anorg. Ch. 52. 202—18. 23/1. 1907. [21/11. 1906.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Manchot und K. Zechentmayer, *Über die Ferroverbindungen des Stickoxyds*. Durch die Verss. über Autooxydation und Oxydationswirkung des NO (MANCHOT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3510; C. 1906. II. 1709) wurden Vff. veranlaßt, die Fähigkeit der Ferroverbb., NO zu absorbieren, näher zu untersuchen.

1. Wirkung des Druckes. Zur Messung der Absorption diente eine Gasbürette, unten mit Hg-Sperrung, oben mit Dreiweghahn (zur Füllung mit NO, zum Anschluß an das Vakuum, zur Verb. mit dem Absorptionsgefäß). Das Absorptionsgefäß enthielt Wasser (50 oder 100 ccm), gesättigt mit NO (unter wiederholtem Evakuieren), und 20 ccm *Ferrosulfat*-Lsg. oder ein Röhrchen mit festem *Ferroammoniumsulfat* (das Röhrchen wurde nach dem Sättigen des W. mit NO zerbrochen). Als sich zeigte, daß ein Teil des Fe (ca. 1,3%) während des Vers. oxydiert wurde, wurde der App. vor dem Füllen mit NO mehrfach mit H_2 (mit Pyrogallol gewaschen) ausgespült; Eisenoxyd war dann nur in Spuren vorhanden, und die Absorption ein wenig größer. Die Absorption des NO bis zum Eintritt des Gleichgewichts dauert ca. 3 Minuten. Zur Konstanzhaltung der Temperatur befand sich das Absorptionsgefäß in einem Wasserbade. Das abgelesene Volumen v wurde, da die Bürette nicht in ein Bad gestellt werden konnte, von der Temperatur t_1 auf die (niedrigere) Temperatur t des Absorptionsgefäßes (diese Korrektion ist vermutlich etwas zu hoch wegen der Kommunikation zwischen den beiden Gefäßen), und die Absorption (das absorbierte Volumen) auf trockenes Gas von 0° und 760 mm

Druck u. $\frac{1}{1000}$ Fe umgerechnet nach der Formel $\frac{m(p-h)v}{1000s760(1+\alpha t)(1+\alpha[t_1-t])}$
 ($p-h$ Gesamtdruck [p Barometerstand + Überdruck, h Dampfspannung für t],
 m Mol.-Gew. des Fe-Salzes, s dessen Menge). NO (100%,ig) wurde aus NaNO_3 und
 verd. H_2SO_4 hergestellt, mit Lauge gewaschen und in einem Gasometer ohne Metall-
 teile über Lauge aufbewahrt.

Wie Tabellen und Diagramm des Originals zeigen, nimmt die Absorption mit
 steigendem Druck zuerst rasch, dann immer langsamer zu und nähert sich allmählich
 einem Grenzwert von 22,2 ccm, d. h. 1 Mol. NO auf 1 Fe. Die Absorption folgt
 also nicht dem HENRYschen Gesetz, muß daher auf chemischer Bindung, nicht
 bloß auf Lag. des NO beruhen. Die Kurve gleicht einer Dissoziationsisotherme.
 Bei 0,5° und etwa 29 mm Gesamtdruck (Fe-Normalität 0,0242) war die Dissoziation
 praktisch (Lag. farblos) vollständig (bei so niedrigem Druck [nicht, wie im Original
 Anm. 3, S. 373 infolge Druckfehlers angegeben, Temperatur] lassen sich Absorp-
 tionsmessungen nicht mehr gut ausführen). Bei 0,5° und 2238 mm Gesamtdruck
 (Fe-Normalität 0,0382) betrug die Absorption 21,8 ccm, war der Grenzwert noch
 nicht völlig erreicht; doch liegt die Abweichung innerhalb der möglichen Versuchs-
 fehler (Näheres s. Original).

Die Gleichgewichtskonstante, deren Berechnung sich aber verschiedene Schwierig-
 keiten (die aktive M. ist unsicher, die Veränderung der NO-Löslichkeit durch FeSO_4
 unbekannt, die Versuchsfehler hierfür ungünstig) entgegenstellen, zeigt einen Gang
 (sie fällt mit der Zunahme des Druckes ab), der auf eine in der Rechnung nicht
 berücksichtigte Gleichgewichtsverschiebung schließen läßt (Ionisation, Komplexbil-
 dung, Hydrolyse oder eine spezielle Störung, wie sie bei Gasrkk. häufig sind).

Mit *Ferrochlorid* (dargestellt durch Überleiten von HCl über erhitztes Fe-Blech
 oder [nicht 100%,ig] durch Reduktion von FeCl_3) wurden analoge Resultate erhalten,
 die auf eine etwas größere Dissoziation des Chlorids schließen lassen.

Beim *Ferrobromid* traten, besonders auch bei alkoh. Legg., Schwierigkeiten
 auf, da es sehr hygroskopisch ist, und der Endpunkt der Rk. schwer erkennbar war.
 Anscheinend ist FeBr_3 stärker dissoziiert und rascher oxydierbar als die beiden
 anderen Salze.

2. Einfluß indifferenten Substanzen. Durch Zusatz von Salzen (Na_2SO_4 ,
 NH_4SO_4) geht die NO-Absorption zurück, offenbar infolge Verringerung der NO-
 Löslichkeit.

3. Einfluß der Eisenkonzentration. Bei verd. Legg. (Fe-Normalität
 0,0033—0,0538) ist die Fe-Konzentration kaum mehr von Einfluß auf die Absorption.
 Bei konzentrierten (bis 0,285 Fe-Normalität) nimmt die Absorption mit wachsendem
 Fe-Gehalt bei gleichem NO-Druck ab. Hierbei wirken mehrere Einflüsse zusammen:
 Wrkg. der Fe-Konzentration auf die Dissoziation, Beeinflussung der NO-Löslichkeit
 durch das Fe-Salz, Veränderung der Hydrolyse, Ionisation und Komplexbildung.

4. Einfluß freier Säure. Bei den Vers. war zur Erhöhung der Beständig-
 keit gegen Oxydation S. zugesetzt worden. Eine erhebliche Vermehrung der NO-
 Absorption war im Gegensatz zu KOHLSCHÜTTER und KUTSCHEROFF (Ber. Dtsch.
 Chem. Ges. 37. 3044; C. 1904. II. 1193) nicht zu beobachten, eher eine Verminderung.
 Während bei den gewöhnlichen Ferrosalzen neutrale, saure und auch alkoh. Legg.
 mit NO reagieren, zeigt *Ferrocyanalkalium* keine Neigung, NO aufzunehmen.

5. Versuche zur Gewinnung der festen Verbindung. Die Versuche
 scheiterten an der Dissoziation, sowie an dem Mangel einer swl. NO-Verb. Die
 bisher beschriebenen NO-Verbb. sind unzureichend definiert.

6. Einfluß der Temperatur. Bei Atmosphärendruck wird NO oberhalb
 60° nicht merklich absorbiert; die Oxydation des Ferrosalzes ist hier bereits erheblich.
 Bei gewöhnlichem Druck und schätzungsweise bei —10 bis —12° wird eine Ab-

sorption von 22,2 ccm erreicht. Die Absorption scheint, wenn man von den bei höherer Temperatur unsicheren Vers. absieht, bei gleichem Druck der Temperatur proportional zu sein. Der Temperatureinfluß ist aber zusammengesetzt, insofern die NO-Konzentration bei gleichem Druck von der Temperatur abhängt, und die Gleichgewichtskonstante sich mit der Temperatur ändert. Zur Darst. des ersten Einflusses empfiehlt es sich, im Diagramm statt der Temperatur die NO-Löslichkeit einzutragen; die Absorption nähert sich dann ebenfalls einem Grenzwert. Da bei der NO-Absorption durch Ferrosalze Wärme frei wird, muß bei der Abkühlung sich die Dissoziation nach dem Prinzip von VAN'T HOFF und LE CHÂTELIER vermindern. Dieser Temperatureinfluß läßt sich neben dem anderen erkennen, wenn man die von der Temperatur bewirkte Änderung der NO-Konzentration durch entsprechende Druckänderung kompensiert.

7. Versuche in alkoholischer Lösung. Da A. NO schon unter gewöhnlichem Druck bei 0° so reichlich löst wie W. erst unter ca. $4\frac{1}{4}$ Atmosphären Druck, zeigen die alkoh. Lsgg. von FeCl_2 eine weit höhere Absorptionsfähigkeit; der Grenzwert wird schon bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck annähernd erreicht und auch bei 2007 mm Druck und $-2,2^\circ$ nicht überschritten (um den Unterschied der Dampfdrucke in Bürette und Absorptionsgefäß auszugleichen,

wurde bei der Berechnung für v der Wert $\left(v - \frac{av}{p}\right)$ eingesetzt, wo a die Differenz der Dampfdrucke). Durch Einleiten von H_2 läßt sich NO völlig austreiben. (LIEBIGS Ann. 350. 368—89. 31/12. [26/9.] 1906. Würzburg. Chem. Inst. der Univ.)

GROSCHUFF.

Robert Dollfus, *Einwirkung der Alkalisilicate auf die löslichen Metallsalze*. Wirft man in eine Lsg. von Na- oder K-Silicat einen kleinen Krystall von FeSO_4 , so beobachtet man, wie sich über diesem Krystall langsam eine hohle Säule erhebt, welche außen aus Ferrosilicat und innen aus einer Ferrosulfatlsg. besteht. Dieser Lösungstreifen verzweigt sich und zeigt alsdann völlig das Bild der künstlichen Pflanzen von TRAUBE und der LEDUCschen Gebilde. Dieses Wachstum ist auf dreierlei Ursachen zurückzuführen: 1. auf eine osmotische Wrkg., 2. auf eine Verschiedenheit in der D. und 3. auf ein mechanisches Mitreißen durch Luftblasen. — Die gleichen Erscheinungen lassen sich auch mit Manganchlorür, Urannitrat, Kobaltnitrat, Kupfersulfat, Nickelsulfat etc. hervorrufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1148—49. [24/12.* 1906].)

DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über die wasserfreien Oxyde der Alkalimetalle*. (Forts. v. S. 10.) Wie das Cäsiumoxyd läßt sich auch das Rubidium-, Kalium- u. Natriumoxyd durch unvollständige Oxydation der Alkalimetalle und darauffolgendes Abdestillieren des Metallüberschusses in reinem, wasserfreiem Zustande darstellen. Das Rubidiumoxyd, Rb_2O , stellt schlecht ausgebildete, blaßgelbe Krystalle, das Kaliumoxyd, K_2O , eine grauweiße, undentlich krystallinische M., das Natriumoxyd, Na_2O , eine anscheinend amorphe, weiße Masse dar. Das Fehlen einer deutlichen Krystallausbildung beim Rb_2O und K_2O , vor allem aber beim Na_2O ist entweder auf die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit dieser Oxyde im Metallüberschuß oder auf die intermediäre B. von Suboxyden zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1152—53. [24/12.* 1906].)

DÜSTERBEHN.

O. Kühling, *Über die aus Erdalkalicarbonaten, Kohle u. Stickstoff entstehenden Produkte*. Vf. stellt zunächst die Literatur über die Verff., N_2 mittels Kohle und stark basischen Metalloxyden oder -carbonaten in N_2 -Verbb. zu verwandeln, zusammen.

Um die relativen, bei 900—1400° entstehenden Mengen von *Erdalkalicyanid*,

besw. -cyanamid zu ermitteln, erhitzt Vf. reine Erdalkalicarbonate u. Zuckerkohle im Verhältnis 1 Mol. : 1 Atom, entsprechend der Gleichung:



gemischt, in von O₂ und CO₂ befreitem N₂-Strom, getrocknet oder feucht, im glasierten Porzellanrohr oder (oberhalb 1250°) im Pt-Rohr 1 Stunde im elektrischen Röhrenofen; die Ofentemperatur wurde mit geeichtem Pt-PtRh-Element gemessen.

Die Methode von PEROTTI (Gaz. chim. ital. 35. II. 228; C. 1905. II. 1053) zur Best. des Cyanamids im Kalkstickstoff modifiziert Vf. dahin, daß er einen aliquoten Teil der durch trocknes Filter filtrierten Lsg. mit ammoniakalischer Ag-Lsg. fällte, nach Auswaschen (verd. Ag-Lsg., dann W.) u. Trocknen (ca. 12 Stdn.) im Vakuum über konz. H₂SO₄ Filter und Nd. nach KJELDAHL-FÖRSTER mittels Phenolschwefelsäure, Natriumthiosulfat und Hg verbrannte und das entstandene NH₃ maßanalytisch bestimmte.

Zur Best. des Cyanidgehaltes benutzte Vf. die Methode von FELD (J. f. Gasbel. 48. 564; C. 1903. II. 1398), nachdem Kontrollvers. die Anwendbarkeit der Methode auch auf Gemische von Cyanamid- und Cyansalzen ergaben.

Die Cyanid- und Cyanamidsalzmengen (bezogen auf das ursprüngliche Carbonat-Kohlegemisch) geben wegen der verschiedenen Dissociation der Carbonate (cf. FINKELSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1588; C. 1906. II. 93) kein ganz korrektes Bild der wirklichen Verhältnisse. Die Vers. zeigen deutlich, daß die Tendenz zur N₂-Aufnahme vom Ba zum Ca abfällt. Das *Bariumcarbonat*-Gemenge gibt bei 1050–1100° 23,4%, *Bariumcyanid* u. 1,6%, *Bariumcyanamid*, das *Strontiumcarbonat*-Gemenge bei 1200–1250° nur 1,4%, *Strontiumcyanid* und 0,8%, *Strontiumcyanamid*, das *Calciumcarbonat*-Gemenge nimmt bei 1350–1400° kein N₂ auf. Zusätze der entsprechenden Chloride erleichtern die N₂-Aufnahme; bei den Ba-Gemischen wird diese Erleichterung nur durch geringe Chloridmengen (10%) bewirkt; bei größeren (30%) sinkt der N₂-Gehalt wieder. Ca-Gemische mit 10% CaCl₂ nehmen bei 1200–1250° keinen N₂ auf, die mit 30% bilden *Calciumcyanamid* und geringe Mengen *Calciumcyanid*; bei weniger Chlorid und höherer Temperatur entsteht nur Cyanamid. Chloridzusatz begünstigt auch bei Sr B. von Cyanid.

Nach FRANK u. CARO (DRP. 88363. 92587. 95660. 108971. 116087/88; C. 96. II. 1016; 97. II. 654; 98. I. 813; 1900. I. 1120; II. 1222) begünstigt W. die Rk. zwischen CaC₂ u. N₂, was von ihnen durch intermediäre B. von CaO erklärt wird. Vf. fand, daß W. die Rk. des Carbonat-Kohlegemisches mit N₂ vermindert (CaCO₃-Gemische mit 30% CaCl₂ reagieren bei 1200–1250° überhaupt nicht) und nimmt deshalb an, daß bei dem CaC₂-Verf. das Ca aus primär entstandenem CaO sich mit dem C des CaC₂ und N₂ zu Ca(CN)₂ (welches in Calciumcyanamid und Kohle zerfällt), u. das Ca aus CaC₂ mit dem O des CaO zu neuem CaO, welches wiederum mit CaC₂ und N₂ reagiert, verbindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 310–19. 26/1. [11/1.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

J. D'Ans, *Zwei neue Calciumammoniumsulfate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3326; C. 1906. II. 1632.) Vf. suchte nach einem dem *Kaliumpentacalciumsulfat* analogen *Ammoniumsals*; er erhielt tatsächlich ein solches, als er die Grenzlg. Syngenit-Gips mit Gips kochte. Zur Darstellung wird eine 30%ig. Ammoniumsulfatlsg. mit Gips bis zum Verschwinden des Anhydrits gekocht, abgesaugt, rasch mit W., 50%ig. A., A. und Ä. gewaschen; stark lichtbrechende Prismen der Zus. (NH₄)₂Ca₅(SO₄)₆·H₂O. — Ein zweites Doppelsalz, ein anhydrides *Ammoniumdicalciumsulfat*, wird beim (nicht zu langen) Kochen von Gips in einer 40%ig. Ammoniumsulfatlsg. erhalten und wie das Pentasals gewaschen. Pentagondodekaeder (?), die möglicherweise labil sind und in Pentasals und Syngenit zerfallen. —

Beide Salze spalten sich mit W. Das Dicalciumsalz bildet in seiner abgekühlten Mutterlauge Syngenit. DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences 84. 86) hat ein K- und Rb-Salz der Formel $K_2(\text{besw. Rb})_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 40. 192—94. 26/1. 1907. [31/12. 1906.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

Gustave D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Dysprosiums*. Vf. unterwirft die von URBAIN auf experimentellem Wege ermittelten Resultate (S. 10) seiner Berechnungsmethode und stellt dabei die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung fest. Hieraus schließt er, daß das absolute At.-Gew. des Dysprosiums genau 162,5 ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1143—45. [24/12.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die bestimmten Verbindungen von Chrom und Bor*. (Forts. v. S. 394.) Die Chrom-Borschmelzen enthalten zwei bestimmte Verb., Cr_2B_3 und CrB , welche in einer weniger borreichen M. gel. sind, und die nur dann in reiner Form isoliert werden können, wenn man von nahezu homogenen Schmelzen ausgeht, deren Zus. sich der ihrigen nähert. Fein pulverisierte Schmelzen mit mehr als 7% Bor hinterlassen bei der Behandlung mit HCl-Gas unterhalb Dunkelrotglut einen Rückstand von konstanter Zus.; die Schmelze mit 11,6% Bor ist nahezu homogen. Diese Prodd., von neuem im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel geschmolzen, stellen die Verb. Cr_2B_3 , D^{15} . 6,7, dar. In Fluor verbrennt die Verb. bei gelindem Erhitzen. Chlor greift die Verb. unterhalb Dunkelrotglut unter Erglügen der M., HCl-Gas bei beginnender Rotglut ohne Glüherscheinungen an. Die Einw. von Brom ist eine weniger heftige und diejenige von Joddampf bei Rotglut nur eine oberflächliche. An der Luft oder in einer O-Atmosphäre überzieht sich die Verb. bei hoher Temperatur mit einer glasigen Boratschicht. Sd. S greift die Verb. ohne Glüherscheinungen unvollständig an. N ist bei heller Rotglut ohne Wrkg. auf die Verb. Konz. oder verd. HF, HCl und H_2SO_4 lösen den Körper in der Hitze vollständig, HNO_3 und Alkalilösungen greifen ihn nicht an, schm. Alkalien und Alkalicarbonat oxydieren ihn unter Glüherscheinungen.

Die Schmelzen mit etwa 16% Bor sind wiederum annähernd homogen; sie liefern bei der Behandlung mit HCl- oder Cl-Gas unterhalb Rotglut die zweite Verb. CrB , D^{15} . 6,1. In ihren chemischen Eigenschaften gleicht diese Verb. ziemlich dem ersteren Borid, doch ist sie im allgemeinen leichter angreifbar als dieses. In Fluor fängt die Verb. bereits in der Kälte Feuer. Sd. S verwandelt sie völlig in Bor- und Chromsulfid. N erzeugt bei heller Rotglut eine oberflächliche Schicht von Nitrid. HF, HCl und H_2SO_4 greifen die Verb. bereits in der Kälte an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1149—51. [24/12.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

Béla Szilard, *Über eine kolloidale Verbindung des Thoriums mit Uran*. Mischt man frisch gefälltes, mit h. W. gut ausgewaschenes Thoriumhydrat mit einer Urannitratlg. und erwärmt das Ganze, so nimmt das Hydrat eine rötliche Farbe an, und die Lsg. bildet mit dem Nd. ein kolloidales Gemisch. Isoliert man den Nd. durch Zentrifugieren und trocknet ihn, ohne ihn auszuwaschen, im Vakuum über H_2SO_4 , so erhält man carminrote, durchsichtige, aber völlig amorphe Blättchen. Erhitzt man das erwähnte Gemisch in einem schmiedeeisernen Gefäß in einer leicht bedeckten Schale unter mindestens 15 Atm. Druck auf 200° , so resultiert, wenn die Uranslg. genügend konz. ist, eine klare Fl., welche einen schweren, rötlichen Nd. enthält, der beim Waschen mit W. oder A. eine kolloidale Lsg. bildet. Ein dritter Weg zur Darst. der kolloidalen Verb. besteht darin, in eine sd., etwa 2%ig. Urannitratlg. von Zeit zu Zeit frisch gefälltes Thoriumhydrat einzutragen. Es bildet sich eine prächtig rote Lsg., deren Farbe an die einer konz. alkoh. Erythro-

sinlag. erinnert. Die mit Thoriumnitrat bereitete kolloidale Thoriumhydratlsg. färbt sich beim Kochen mit Urannitrat nicht rot. Bei der Darst. der kolloidalen Verb. kann das Urannitrat auch durch das Chlorid, weniger gut durch das Acetat und Sulfat ersetzt werden. Die mit Hilfe des Chlorids, UO_2Cl_2 , bereitete Lsg. ist etwas gelblichrot gefärbt.

Die kolloidale Lsg. gibt mit A. eine klare, beständige Fl. Die kolloidale Verb. kann nicht bei Temperaturen oberhalb 25° getrocknet werden; einmal trocken, ist sie gegen Hitze und Licht beständig. In h. W. und verd. Säuren löst sich die Verb. uners.; beim Erhitzen nimmt sie eine glänzende schwarze Färbung an und geht schließlich in eine glasartige, schwere M. über. Die D¹⁴². beträgt je nach der Art der Darst. 4,82—5,45; die Analyse ergab 72—74% Th, 4—5,5% U, 12 bis 13% H_2O und 10—11% O. Die regelrecht dargestellte Verb. zerfällt, in W. geworfen, in kleine Stücke, wobei heftiges Zischen und Gasentw. eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1145—47. [24/12.* 1906.]) DÜSTERBEHN.

A. Werner, *Über stereoisomere Diaquodithylen-diaminkobaltisalse*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}]_2\text{X}_2$. (Zum Teil gemeinschaftlich mit G. Jantsch.) Vor kurzem ist gezeigt worden, daß zwei stereoisomere Diammindithylen-diaminkobaltireihen bestehen (vgl. Festschrift für A. LIEBEN 1906. 197). Inzwischen sind Diaquodimethylen-diaminkobaltisalse in isomeren, im folgenden beschriebenen Formen erhalten worden. Aus äthylen-diaminhaltigen Kobaltnitrat-(sulfat)-lsgg. scheidet sich bei Oxydation durch Luft das Nitrat einer dunkelbraunen (Sulfat einer roten) Verbindungsreihe aus. Werden diese Verbb. mit konz. $\text{HCl}(\text{HBr})$ überschichtet, so verwandeln sie sich in kurzer Zeit in rote, großkrystallinische Chloride (Bromide) der *cis-Diaquodithylen-diaminkobaltreihe* der allgemeinen Formel $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}]_2\text{X}_2$ (Dithylen-diamin-en). Durch Erhitzen auf 115° entsteht hauptsächlich *cis-Dichlorodithylen-diaminkobaltchlorid* (Violeochlorid) neben wenig des grünen *trans-Isomeren*, aus dem Bromid dagegen hauptsächlich *trans-Dibromodithylen-diaminkobaltbromid* neben wenig des violetten *cis-Isomeren*. Die isomeren transdiaquo-Verbb. können aus den *cis-Verbb.* durch kurzes Kochen ihre Lsgg. mit etwas KOH -Lauge erhalten werden. Nach der Umlagerung wird durch vorsichtiges Neutralisieren mit HBr zunächst ein basisches Bromid isoliert, das durch Mineralsäuren leicht in Salze der *trans-Diaquodithylen-diaminkobaltreihe* übergeführt werden kann. Die *trans-Verbb.* sind bräunlichrosa, mit grauer bis grünlicher Nuance. Werden die Salze aus konz. Lsgg. durch Zusatz der konz. Säuren abgeschieden, so stellen sie große, blätterige Krystalle dar. Sie geben leichter die beiden überschüssigen H_2O ab, verhalten sich aber beim Erhitzen wie die *cis-Verbb.* Beider Lsgg. reagieren sauer. Die Konfigurationsbestimmung konnte durch Einw. von HNO_3 durchgeführt werden. *cis-Verbb.* gehen dabei in 1,2-Dinitrosalze (Flavo), die *trans-Verbb.* in 1,6-Dinitrosalze (Croceo) über. Bei der Einw. von Pyridin oder etwas Alkalihydroxyd auf die konz. Lsgg. der Diaquosalze entstehen Hydroxo-aquosalze in den gleichen Isomeren (*cis-Verbb.* braunrot, *trans-Verbb.* blaßbläulichrot).

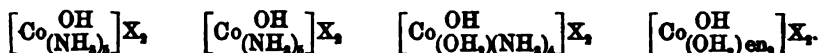
Experimenteller Teil. *cis-Diaquodithylen-diaminkobaltchlorid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}]_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus 3 g braunem Nitrat und 3 ccm bei 0° gesättigter HCl u. Zusatz von wenig W. nach eingetretener Lsg. rubinrote Krystalle. Als Ausgangsmaterial kann auch Sulfat oder Dinitratodithylen-diaminkobaltnitrat dienen. Dieses wird in sd. W. gel. und 2-mal eingedampft. Fügt man der erhaltenen konz. Lsg. etwas Py hinzu, so erhält man mit KBr , KJ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. a. krystallinische Fällungen der Hydroxo-aquoverbb., aus denen die Diaquosalze durch konz. Säuren entstehen. Das Chlorid ist in W. mit leuchtend gelbroter Farbe l. Konz., was. Lsgg. des Chlorids scheiden mit etwas KOH krystallinisches, bräunlichrotes *cis-Hydroxo-aquodithylen-diaminkobaltchlorid* aus, mit HNO_3 gelbrotes Salz, das sich in das hellbraune

Dinitrodiäthylendiamindikobaltnitrit umwandelt. — *cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}_2]\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, rote, glänzende, blättrige Krystalle. — *trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, glänzend rotbraune, nadelige Krystalle, die durch A. graubraun werden, sich in W. mit dunkelbraunroter Farbe lösen. Die Darst. dieses Salzes gelingt am leichtesten aus 1,6-Hydroxo-aquodimethylendiaminkobaltbromid (s. folgendes Ref.). — *trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}_2]\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus Nitritosalz und konz. HBr. Glänzende, blaßviolettbraune Blättchen, die beim Waschen mit A. matt werden, in W. mit dunkelbraunroter Farbe löslich sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 262–71. 26/1. [2/1.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

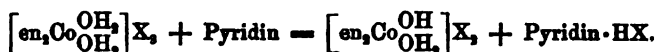
A. Werner, *Zur Theorie der Hydrolyse und über stereoisomere Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltsalze*. Den bisher beschriebenen basischen Salzen von ammoniakreicheren Metallammoniakten hat JÖRGENSEN folgende Konstitutionsformeln zuerteilt, z. B.:



Die Verbb. sollten hiernach starke Basen sein. Damit stimmen aber ihre Eigenschaften nicht überein, denn sie reagieren zwar schwach alkalisch gegen Lackmus, scheiden jedoch aus AgNO_3 kein AgO ab. Die Annahme, daß die Hydroxylgruppen, durch H_2O an das Zentralatom geknüpft, wenig dissoziierbar seien, erscheint nicht richtig. Durch PREIFFERs Arbeiten über basische Pyridinchromverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1864 u. 1879; C. 1906. II. 208 u. 209) u. die zu beschreibenden Unters. der basischen Diäthylendiaminverbb. ist Vf. zu einer anderen Auffassungsweise gekommen. JÖRGENSEN hatte schon nachgewiesen, daß die basischen Dithionate z. B. $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}\right] \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{S}_2\text{O}_6 \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ bei 100° W. verlieren, ohne dabei ihre wesentlichen Eigenschaften zu ändern (bleiben momentan in verd. HCl l. unter Übergang in Aquopentamminsalze). Da also der Dithionatrest nicht in die Koordinationslücke eintritt, so muß die wasserfreie Verb. formuliert werden als $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}\right] \text{S}_2\text{O}_6$, die wasserhaltigen müssen wegen ihren gleichen Eigenschaften als $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}\right] \text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden. Diese Auffassung findet durch die Beobachtungen an den Diäthylendiaminkobaltsalzen ihre Bestätigung, von denen einige nicht genügend H_2O enthalten, um im Sinne der älteren Theorie als Hydroxyde von Aquosalzen formuliert werden zu können, sondern ihre Zus. entspricht der Formel $\left[\text{OH} \begin{smallmatrix} \text{Co en}_2 \end{smallmatrix}\right] \text{X}_2$ ($\text{en} = \text{Äthylendiamin}$). Diese neuen Verbb. stimmen in ihren Eigenschaften mit schon bekannten basischen Tetramin- u. Pentaminsalzen so überein, daß sämtlichen analoge Konstitutionsformeln zukommen müssen. Eg. wirkt auf die Salze der Diäthylendiaminkobaltreihe lösend (salzbildend); aus diesen Eg. im Überschuß enthaltenden Lsgg. werden durch, z. B. KCl , NaCl , krystallisierte rein basische Salze, wie $\left[\text{en}_2\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix}\right] \text{X}_2$, gefällt, die gegen Lackmus schwach alkalisch reagieren. Nach dieser zweckentsprechenden Auffassung sind alle basischen Salze der Aquoammoniakmetallsalze als Hydroxosalze aufzufassen u. zu schreiben:

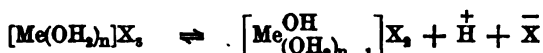
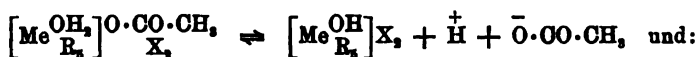


Die Einw. von NH_3 , KOH etc. beruht auf Abspaltung von Säure nach:



Diese Verb. haben die Eigenschaft der freien Hydroxylionen, sich mit H' zu verbinden. Dadurch erklärt sich das Verhalten gegen Lackmus, Abspaltung von NH_3 und NH_4Cl .

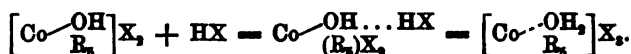
Ähnliche Beziehungen wie bei den Metallammoniakten sind bei den Metallhydroxyden zu erwarten. Das läßt sich z. B. an blauem Chromsulfat zeigen. Als weitere Folgerung dieser Erwägungen ist die Hydrolyse nunmehr folgendermaßen aufzufassen:



(vgl. WERNER, Neuere Anschauungen 1905. 85). Die in dieser Literaturstelle angegebenen Formulierungen sind prinzipiell nicht von den hier wiedergegebenen verschieden.

Die Affinität des O in der OH-Gruppe der Aquometallammoniakte läßt sich durch Variation der an das Zentralatom gebundenen Gruppen mannigfaltig abtönen, z. B. ist $[\overset{1)\text{HO}}{2)\text{H}_2\text{O}}\text{Co en}_2] \text{Br}_2$ in W. nicht viel leichter l. als die trans-Verb. Diese fällt aber auf Zusatz von KBr fast sofort, jene erst bei Sättigung von KBr (infolge geringerer Hydrolyse). Salze der Reihe $[\overset{\text{HO}}{\underset{\text{H}_2\text{O}}{\text{Co}}} \overset{\text{Py}_2}{(\text{NH}_2)_2}]X_2$ werden sogar aus 50%ig. Essigsäure durch Metallsalze sofort abgeschieden. Schließlich kann die Affinität des Hydroxyls so weit gesteigert werden, daß die H' des W. in größerem Betrage addiert werden.

Die Entstehung von Aquosalzen durch Einw. von Säuren auf Hydroxosalze entspricht vollständig der B. von Oxoniumsalzen aus organischen Oxyden u. Säuren. Bei den anorganischen Verb. ist aber eine Formulierung mit vierwertigem O ausgeschlossen, es können nur Nebenvalenzverb. die Bindung veranlassen, z. B. nach folgender Gleichung:



Wie die Chemie der Metallammoniakte die Umformung der Ammoniumsalzformeln mit 5-wertigem N in Koordinationsformeln verlangt, verlangt die Chemie der Hydrate und der Hydroxosalze diese Umformung in Nebenvalenzbindungen für die organischen Oxoniumsalze.

Die cis- und trans-Verb. der Hydroxo-aquodithylen-diaminkobaltverb. bilden sich aus konz. Lsgg. der entsprechenden Diaquosalze auf Zusatz von Py oder Alkali unter B. eines Krystallbreies. Die cis-Verb. können auch aus den (cis oder trans) Dichlorodithylen-diaminkobaltsalzen $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]$ durch wss. Alkalilauge in der Kälte dargestellt werden. Die cis-Verb. lassen sich durch Erhitzen ihrer Lsgg. mit Alkali in die trans-Verb. überführen. Jene sind rosa bis bläulichrot, diese blaß blaurot. Die entsprechend gefärbten wss. Lsgg. werden auf Zusatz von Alkali rotviolett. Diese Lsgg. absorbieren CO_2 u. liefern Carbonatosalze. Beide Salzreihen liefern beim Erhitzen mit HCl oder HBr trans-Dichloro-(bromo)-dithylen-diaminkobaltsalze, beim Verreiben in der Kälte die entsprechenden Diaquosalze. Die meisten Salze der cis-Reihe enthalten ein überschüssiges H_2O , nicht aber das Dithionat.

Experimenteller Teil *cis*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltchlorid, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (2)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] Cl_2 + H_2O$, dunkelrote, krystallinische M., in trockenem Zustande bräunlichrotes, krystallines Pulver. Beim Erhitzen auf 115° wird das Salz dunkelgrün, im W. mit dunkelroter Farbe l. — *cis*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltbromid, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (2)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] Br_2 + H_2O$, hellrotes, krystallines, in W. schwerer l. Pulver, das sich bei 115° völlig zers. — *cis*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltjodid, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (2)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] J_2 + H_2O$. B. aus *cis*-Diaquodithylendiaminkobaltbromid, Py u. KJ in wss. Lag. braunrote Nadeln. — *cis*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltdithionat, $\left[\begin{smallmatrix} (1)OH \\ (2)OH_2 \end{smallmatrix} Co en_3 \right] S_2O_6$, violettrote, in W. swl. nadelige Krystalle. — *trans*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltchlorid, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (6)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] Cl_2$, perlmutterglänzende, blaßbläulichrote Blättchen. — *trans*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltbromid, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (6)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] Br_2$, hellrotes, krystallines Pulver. — *trans*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltjodid, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (6)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] J_2$, rötlich chamoisfarbige, perlmutterglänzende Blättchen, die aus essigsaurer Lag., durch KJ gefällt, rotbraune, glänzende Krystallblättchen bilden, in Alkali mit blauroter Farbe l. sind. — *trans*-Hydroxo-aquodithylendiaminkobaltdithionat, $\left[\begin{smallmatrix} (1)HO \\ (6)H_2O \end{smallmatrix} Co en_3 \right] S_2O_6$, blaßrötlich-lilafarbiges, in W. mit blauroter, in essigsaurehaltigem W. mit brauner Farbe l. Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 272—87. 26/1. [2/1.] Zürich. Univ.-Lab.)
MEUSSER.

Bertram B. Boltwood, *Notiz über die Erzeugung von Radium aus Aktinium*. Die Konstanz des Verhältnisses von Radium zu Uran in den Uranmineralien ist ein starker Beweis dafür, daß das Ra aus dem U entsteht. Andererseits haben Verss. von SODDY (Philos. Mag. [6] 9. 788; C. 1905. II. 105) und vom Vf. (Am. J. Science, SILLIMAN 20. 239; C. 1905. II. 1013) bewiesen, daß die tatsächlich in einer bestimmten Zeit aus Uran entstehende Menge Ra viel geringer ist, als sich aus der Annahme einer direkten Descendenz berechnen läßt. Man muß daher schließen, daß zwischen beiden Elementen noch ein Zwischenprod. steht. Vf. ist nunmehr zu der Überzeugung gekommen, daß das Aktinium dieses Zwischenprod. ist. Aus einem kg Carnotiters (20% U) wurde das gesamte Aktinium — dessen Menge ebenso wie die des Ra stets dem U-Gehalt proportional ist — durch mehrmalige Fällung als Oxalat abgeschieden. 2 Monate später wurde die gesamte Emanation dieses Präparates ausgekocht und nach Ablauf einer kurzen Zeit, in welcher die Aktiniumemanation ihre Aktivität verliert, elektroskopisch bestimmt. Sie entsprach einer Anwesenheit von $5,7 \cdot 10^{-9}$ g Radium in der Lag. des Aktiniums. Nach 193 Tagen wurde diese Manipulation wiederholt und die Anwesenheit von $14,2 \cdot 10^{-9}$ g Ra gefunden. Berechnet man aus diesem Anwachsen des Ra dessen Zerfallskonstante, so ergibt sich, daß das Ra in 3300 Jahren die Hälfte seiner Aktivität einbüßt. Diese Zahl stimmt der Größenordnung nach gut mit dem von RUTHERFORD angegebenen Werte (2600 Jahren) überein (Philos. Mag. [6] 12. 367; C. 1906. II. 942). (Physikalische Ztschr. 7. 915—16. 15/12. [5/11.]; Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 537—38. Dez. 1906. Sloane-Laboratory of Yale-Univ. New-Haven. Conn.)
SACKUR.

A. S. Eve, *Über die relative Aktivität von Radium und Thorium, gemessen durch ihre γ -Aktivität*. BOLTWOOD und DADOURIAN haben gleichzeitig gefunden,

daß das *Thorium* in Mineralien über 2 mal so stark aktiv ist, wie in käuflichen Th-Verbb., offenbar weil bei der Verarbeitung ein Teil des Radiothorium vom Thorium getrennt wird (Am. J. Science SILLIMAN [4] 21. 415. 427; C. 1906 II. 214. 215). Beide Forscher kommen zu demselben Ergebnis, obwohl der eine die α -Aktivitäten, der andere die Emanationen verglich. Vf. wendet die von ihm früher angegebene Methode der Messung der γ -Aktivität (Philos. Mag. [6] II. 586; C. 1906. I. 1527) zur Prüfung derselben Frage an. Er bestimmte mit dem Elektrooskop die Aktivität der γ -Strahlen 1. von RaBr_2 , äquivalent 0,25 mg reinen RaBr_2 , 2. von 454 g Thorianit, enthaltend 11% U und 79% ThO_2 , 3. eines käuflichen Thoriumnitrats mit 47% ThO_2 . Die relativen Aktivitäten waren 18,5, 8,34 u. 1,38. Berechnet man aus diesen Zahlen die relativen Aktivitäten für 1 g RaBr_2 u. 1 g ThO_2 , so erhält man für RaBr_2 74000, für ThO_2 im Thorianit 0,0163 und für ThO_2 im käuflichen Nitrat 0,0065. Das Verhältnis dieser beiden letzten Zahlen ist 2,5, also in guter Übereinstimmung mit den Werten von BOLTWOOD u. DADOURIAN. Ferner ergibt sich, daß die γ -Strahlenaktivität des Ra $6,9 \cdot 10^4$ mal so groß wie die des Th ist, wenn sich beide im radioaktiven Gleichgewicht befinden. Da die käuflichen Th-Salze sich nicht im radioaktiven Gleichgewicht befinden, ist der früher vom Vf. gemachte Vorschlag, Th-Verbb. als Vergleichsnormen für radioaktive Messungen zu verwenden, nicht zweckmäßig; vielmehr können hierfür nur Ra-Salze benutzt werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 477—80. Dez. [Okt.] 1906. MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

F. Himstedt und G. Meyer, *Die Spektralanalyse des Eigenlichts von Radiumbromidkrystallen*. (Cf. Physikalische Ztschr. 6. 688; C. 1905. II. 1661.) Das Spektrum der 3RaBr_2 -Krystalle wird 7—10 Tage lang mit einem Quarzspektrographen photographiert, während das Kollimatorrohr mit trockenem CO_2 , CO, H_2 , Luft oder He gefüllt war. Neben dem kontinuierlichen Spektrum des Phosphoreszenzlichtes des Krystalls treten in Luft und He Banden auf, die anzeigen, daß das Gas um die Krystalle geleuchtet hat. In CO_2 , CO und H_2 tritt keine Emission auf. Es handelt sich um eine Wrkg. von α -Strahlen auf die Gase. Radiumemanation mit Luft gemischt bringt den Stickstoff zur Emanation des Bandenspektrums. β -Strahlen sind ohne Wrkg. (Physikalische Ztschr. 7. 762—64. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 433—36. 30/10. [19/9.*] 1906. Freiburg i. Br.-Stuttgart. Phys. und Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Herz und G. Anders, *Über Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen. IV*. (Forts. von HERZ u. KNOCH, Z. f. anorg. Ch. 41. 315; 45. 262; 46. 193; C. 1904. II. 1182; 1905. II. 93. 956.) Die Löslichkeiten einiger Quecksilbersalze. Die Best. derselben (Millimole oder g in 10 ccm Lag.) geschah bei 25°, die Analyse bei Quecksilberchlorid und -bromid durch Füllen mit H_2S , bei Quecksilberjodid und -cyanid durch Eindampfen; die DD^{25} . (die erste im folgenden in Klammern zugefügte Zahl) wurden mittels einer Pipette mit Glasfüßen am Bauch u. aufgebogenen, durch aufgeschliffene Glashütchen verschließbaren Ansatzröhren, die innere Reibung bei 25° (zweite Zahl in Klammern) nach OSTWALD-LUTHER bestimmt und bezogen auf die des W. nach der Formel $\eta = \frac{s \cdot t}{\sigma \cdot \tau}$ (σ und τ D. und Ausflußzeit des W., s und t der Lag.).

Methylalkohol-Wassergemenge. W. löst 2,67 Millimole = 0,722 g HgCl_2 (D^{25} . 1,0565; η 1,036), 0,167 = 0,060 HgBr_2 (1,0022; 1,013), 4,34 = 1,094 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1,0813; 1,061); Methylalkohol (über CaO destilliert; Kp. $64,8^\circ$ [747,7 mm]; D^{25} . 0,7879; η 0,626) 17,95 = 4,862 HgCl_2 (1,2160; 1,039), 13,96 = 5,025 HgBr_2 (1,2275; 0,949), 0,571 = 0,259 HgJ_2 (0,8155; 0,682), 13,60 = 3,429 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1,0762; 1,031);

64%ige Methylalkohol-Wassermischung (mol. Verhältnis 1:1; D_{20}^{25} 0,8800; η 1,468) 14,19 — 3,844 HgCl₂ (1,2015; 1,804), 1,90 — 0,685 HgBr₂ (0,9386; 1,510), 0,0347 — 0,0158 HgJ₂ (0,8834; 1,490), 8,18 — 2,048 Hg(CN)₂ (1,0441; 1,686). Die Löslichkeit von HgCl₂ in W.-Methylalkoholgemengen zeigt ein Maximum — 21,11 — 5,717 (1,3314; 1,728) — bei 78,05%igen (1 Mol. W.: 2 Mol.; D_{20}^{25} 0,8489; η 1,184) Mischungen. Außer in der Nähe dieses Maximums ist die gefundene Löslichkeit der Hg-Salze kleiner als die nach der Zus. des Lösungsmittels berechnete. Der Gang dieser Löslichkeitsdifferenzen erinnert an den Gang von Reibungsquotienten bei Lösungsmittelgemengen. Das Maximum von η fällt mit dem von Löslichkeitsdifferenzen zusammen beim Cyanid, nahezu beim Chlorid; bei den übrigen zeigt sich aber keine Proportionalität.

Äthylalkohol-Wassergemenge. A., über CuSO₄ entwässert (η 1,210), löst 13,61 — 3,686 HgCl₂ (1,1067; 1,684), 6,337 — 2,281 HgBr₂ (0,9873; 1,436), 0,386 — 0,175 HgJ₂ (0,8032), 3,25 — 0,819 Hg(CN)₂ (0,8552; 1,399); 40,69%ige Mischung (η 2,612) 3,94 — 1,069 HgCl₂ (1,0180; 2,623), 0,440 — 0,159 HgBr₂ (0,9435; 2,652), 3,58 — 0,902 Hg(CN)₂ (1,0006; 2,899).

Äthylacetat-Wassergemenge. Äthylacetat (über Na destilliert; Kp. 75—77°; D_{20}^{25} 0,884) und W. nur beschränkt mischbar; ersteres löst 9,75 — 2,642 HgCl₂ (1,1126), 3,93 — 1,418 HgBr₂ (1,0113), 0,241 — 0,109 HgJ₂ (0,9011), 0,714 — 0,180 Hg(CN)₂ (0,9097); fast estergesättigtes (4,39%) W. 2,72 — 0,738 HgCl₂ (1,0581), 0,159 — 0,0574 HgBr₂ (1,0018), 0,0028 — 0,0013 HgJ₂ (0,9973), 4,295 — 1,083 Hg(CN)₂ (1,0797); an W. fast gesättigter Ester (98,76% Ester) 15,34 — 4,155 HgCl₂ (1,2371), 7,42 — 2,669 HgBr₂ (1,1159), 0,412 — 0,187 HgJ₂ (0,9063), 1,056 — 0,266 Hg(CN)₂ (1,9374). Relativ geringe Veränderungen der Lösungsmittelzus. können große Veränderungen des Lösungsvermögens bewirken. (Z. f. anorg. Ch. 52. 164 bis 172. 23/1. 1907. [19/11. 1906.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUPF.

Rudolf Derichsweller, *Die Bandenspektren der Kupferhaloide*. Zur Darst. der Spektren diente ein kleines Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius; das Spektrum wurde vom Gelb bis zum Ultraviolett photographiert, es fehlen also die Bänder im roten Teil. Die Salze wurden in der Sauerstoff-Leuchtgasflamme verdampft; da in dieser das Bromid u. besonders das Jodid zum großen Teil dissoziiert, wurde zur Zurückdrängung der Dissoziation dem Kupfersalze das entsprechende Ammoniumsalz beigemengt. Die Bandenköpfe werden tabellarisch mitgeteilt. Es ergibt sich das Gesetz, daß sich die Quadrate der Molekulargewichte nahe verwandter Verbb. umgekehrt verhalten wie die Kuben der Schwingungsdifferenzen solcher Bandenköpfe in dem Spektrum der Verbb., welche sich bei der Anordnung in Serien gegenseitig entsprechen. Dasselbe Gesetz wird auch an den Messungen OLMSTEDS (S. 146) über die Spektren der Erdalkalihaloide bestätigt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 401—17. Jan. 1907. [11/12. 1906.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

F. Foerster u. F. Blankenberg, *Über Cuprosulfat*. Cu wird nach mehreren Forschern von CuSO₄-Lsgg. unter B. von Cu₂SO₄ bis zum Eintritt eines Gleichgewichts aufgenommen, jedoch selbst in der Wärme in untergeordneter Menge gegenüber der des CuSO₄. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß sich bei Anwendung eines Komplexbildners, der sowohl mit Cu⁺ als Cu²⁺ komplexe Kationen bildet, die Lsg. an Cuprosalze relativ stark anreichern lassen.

Ammoniakalische 0,1-n. CuSO₄-Lsgg. werden durch Cu-Drahtnetz allmählich vollständig entfärbt. 1,0-n. Lsgg. verbleiben, bleiben aber noch nach Monaten blau; auf 70° erhitzt, entfärben sie sich weiter, werden aber beim Erkalten unter Cu-Abscheidung wieder blauer. Um das Gleichgewicht zu erreichen, muß genügend (mindestens 6 Mol. auf 1 Atom Cu) NH₃ in der Lsg. sein, da Cu sich sonst mit

Oxyden übersieht, welche die weitere Lsg. des Cu hindern. Der Eintritt des Gleichgewichts in der Lsg. läßt sich leicht dadurch feststellen, daß in diesem Fall vom elektrischen Strom (Kathode Pt-Blech, Anode Cu-Drahtnetz) mehr Cu als im Cu-Coulometer niedergeschlagen wird, während andernfalls gar kein oder sehr viel weniger als im Cu-Coulometer sich abscheidet. In verdünnteren (etwa 0,15 Mol. CuSO_4) Lsgg. wird das Gleichgewicht bei nicht mehr wahrnehmbaren Cuprikonzentrationen erreicht. Das Cuprisalz nimmt zu, wenn die gesamte Cu-Konzentration größer, oder die NH_3 -Konzentration kleiner wird. Jedenfalls überwiegt die Cuprostufe in den Gleichgewichten außerordentlich. Da aber das Cupro-Cuprigleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur der Gleichung $(c_{\text{Cu}^+})^2/c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,66 \cdot 10^{-6}$ gehorchen (Konzentration von Cu^+ also sehr viel kleiner als von Cu^{2+} sein) muß, so folgt, daß die aus Cu^+ und NH_3 entstehenden Kationen viel weniger zum Zerfall (entsprechend dem Gleichgewicht $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + x\text{NH}_3$) geneigt, viel komplexer sein müssen, als die entsprechenden komplexen Cuprionen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$.

Aus der Lsg. 0,5 Mol. CuSO_4 , 8,7 Mol. NH_3 scheidet sich bei mehrtägigem Stehen mit Cu-Drahtnetz unter Luftabschluß in wohlausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Prismen und Nadeln in reichlicher Menge die Verb. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab (unter Luftabschluß mit NH_3 -Lsg. [übersieht sich dabei mit einem schwachen Cupriübersug] und Alkohol zu waschen und gut zu trocknen). Geringe Mengen Feuchtigkeit, Erhitzen im trocknen H_2 -Strom auf 100° , verd. H_2SO_4 zers. die Verb. in Cu und ein Cuprisalz; ammoniakalische Ag-Lsg. wird reduziert.

Das bei den Sulfatlsgg. beobachtete Verhalten wiederholt sich bei anderen Cu-Salzen, z. B. *Kupfercarbonat*, -*chlorid*, -*nitrat*. Das Gleichgewicht wird bei diesen schneller als beim Sulfat erreicht. Eine NH_3 -Verb. des *Kupferchlorürs* läßt sich kristallinisch erhalten, wenn man starke CuCl_2 -Lsg. mit NH_3 (D. 0,88) u. Cu zusammenbringt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4428—36. 29/12. [13/12.] 1906. Dresden. Lab. f. Elektroch. u. phys. Ch. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Erich Müller u. Fritz Spitzer, *Bildung von Kupferperoxyd durch Elektrolyse*. Bei der Elektrolyse ammoniakfreier Lsgg. von Kupferoxydhydrat in 12—14-n. NaOH entsteht an einer unangreifbaren Anode ein schmutziggelbes Kupferoxyd, das sich bald von der Elektrode löst und die lichtblaue Lsg. unter gleichzeitiger Grünfärbung trübt. Diese Lsg. oxydiert Ammoniak zu Nitrit, Alkohol zu Aldehyd. Beim Erwärmen oder Verdünnen entwickelt sich Sauerstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von schwarzbraunem Kupferoxyd. Die B. dieser höherwertigen Cu-Verb. gelingt besser bei anodischer Polarisation von Cu in starker NaOH; hierbei entsteht ein orangegelber bis roter Übersug, der sich leicht abwischen läßt. Bei guter Kühlung erhält man dieses Superoxyd in größerer Menge, seine Reindarst. und quantitative Trennung von dem gelösten Elektrolyten gelingt jedoch nicht, weil es sich beim Auswaschen mit W. oder A. zersetzt. Da das Cu an der Anode nur in Form dieses Superoxyds sich verbindet, so kann man dessen Zus. ermitteln, wenn man die Wertigkeit des Cu bestimmt, mit welchem es bei der Elektrolyse in Lsg. geht. Es ergab sich, unter gleichzeitiger Best. des entwickelten O_2 , Dreiwertigkeit. Das Superoxyd hat demnach, falls es nicht hydratisiert ist, die Formel Cu_2O_3 . Es werden jedoch noch nicht 10% der Stromausbeute zur Superoxydbildung verbraucht. (Z. f. Elektroch. 13. 25—27. 25/1. [5/1.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Harry Medforth Dawson, *Die Natur der ammoniakalischen Kupferlösungen*. (J. Chem. Soc. London 89. 1666—74. Nov. 1906. Leeds. Univ. — C. 1907. I. 325.)

SACKUR.

J. E. Purvis, *Der Einfluß eines starken magnetischen Feldes auf die Flamm-spektren von Titan, Chrom und Mangan*. Die Methode war die schon früher vom Vf. benutzte (Proc. Cambr. Phil. Soc. 13. 326; C. 1906. II. 1478). Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen niedergelegt und werden für jedes der untersuchten Metalle, Titan, Chrom und Mangan am Schluß der Tabellen kurz zusammengefaßt. Cr und Mn verhalten sich im Magnetfelde einander sehr ähnlich. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Cambr. Phil. Soc. 14. 41—84. 2/2. 1907. [26/11.* 1906.] Sep. v. Vf. St. JOHNS College. Cambridge.) SACKUR.

Gustave Gain, *Über einige Sulfate des vierwertigen Vanadiums*. (Vgl. KOPPEL und BEHRENDT, Z. f. anorg. Ch. 35. 154; C. 1903. II. 16.) Dampft man 150 ccm der asurblauen Fl., wie sie durch Einw. einer gesättigten SO_2 -Lsg. auf ein Gemisch von V_2O_5 u. V_2O_4 erhalten wird, unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 bis zum Auftreten der ersten weißen H_2SO_4 -Dämpfe ein u. stellt die M. dann ins Vakuum, so scheiden sich im Laufe einiger Tage asurblaue Krystalle von der Zus. $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ab. Konz. man eine Lsg. des Sulfits $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (S. 398) auf freiem Feuer in Ggw. von H_2SO_4 bis zur Sirupkonsistenz, so erhält man Krystalle von türkisch blauer Farbe und der Zus. $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Führt man die letztere Operation in Ggw. eines großen Überschusses an H_2SO_4 aus, so entsteht das grünblaue Sulfat $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Dampft man die wss. Lsg. der Hypovanadinsäure, $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Ggw. von etwas, bzw. von überschüss. H_2SO_4 zur Sirupdicke ein, so scheiden sich 2 weitere Vanadylsulfate in Form hellblauer, mikrokristallinischer Pulver von der Zus. $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 9\text{SO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, bzw. $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{SO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ab. — Auf die angegebene Weise sind also folgende Sulfate dargestellt worden: $2\text{SO}_3(\text{VO}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$ (asurblau), $2\text{SO}_3(\text{VO}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$ (türkischblau), $2\text{SO}_3(\text{VO}) + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$ (grünblau), $2\text{SO}_3(\text{VO}) + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$ (hellblau), $2\text{SO}_3(\text{VO}) + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$ (bläshellblau). (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1154—56. [24/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

W. Guertler u. G. Tammann, *Über Kupfer-Nickel-Legierungen*. Vf. arbeiteten das Zustandsdiagramm wie bei den Ni-Si-Legierungen (Z. f. anorg. Ch. 49. 94; C. 1906. I. 1482) aus. Die Temperaturen wurden auf die FF. des Cu (1083°) u. Ni (1451°) auf Grund der FF. des Pt und Pd nach NERNST und v. WARTENBERG (cf. RUEB, S. 87) bezogen.

Aus Tabelle u. Diagramm des Originals ergibt sich, daß Cu und Ni in einer lückenlosen Reihe nicht magnetisierbarer β -Mischkrystalle kristallisieren, die sich bei der Abkühlung in eine Reihe magnetisierbarer α -Mischkrystalle umwandeln. Der Umwandlungspunkt des Ni (320°) wird durch Cu-Zusatz erniedrigt; bei 40% Cu auf ca. 30° . Für größere Zusätze von Cu konnte der Beginn der Umwandlung nicht ermittelt werden, da der Magnetismus dazu zu schwach war.

Reguli von 25—100% Ni haben Ni-Farbe; die von 20 u. 10% ließen die Farbe des Cu erkennen.

Die Schiffe zeigten, geätzt, u. Mk. große Polygone, die nach dem Kern zu Ni-reicher erschienen. Bei mehr als 60% Ni war jedes dieser Polygone in mehrere kleine, offenbar infolge der magnetischen Umwandlung, zerfallen. Je Cu-reicher die Legierung war, um so mehr traten anstatt der Polygone parallel geordnete Nadeln auf. (Z. f. anorg. Ch. 53. 25—29. 3/1. 1907. [27/10. 1906.] Göttingen. Univ.-Inst. f. anorg. Chem.) GROSCHUFF.

A. v. Vegesack, *Über Zink-Thallium- und Zink-Eisen-Legierungen*. 1. Die Zn-Tl-Legierungen. Zur thermischen Analyse (cf. TAMMANN, Z. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) schmolz

Vf. reines Zn und reines Tl im H_2 -Strom in Jenenser Glasröhren im Sandbade zusammen.

Tl löst sich bis zu 2,5% in geschmolzenem Zn auf unter Erniedrigung des F. des Zn, 419° , bis auf 416° . Bei weiterem Tl-Zusatz (bis 95%) findet Entmischung statt; die Tl-reichere Schicht ist die schwerere. In geschmolzenem Tl lösen sich bis zu 5% Zn ohne Schichtenbildung unter Erniedrigung des F. des Tl, 302° , bis zu 291° auf. Bei der Abkühlung der Legierungen von 0–95% Tl beobachtet man bei 416° stets einen Haltepunkt. Ferner sollten sämtliche Legierungen von 0–100% einen Haltepunkt bei 291° zeigen; er wurde nur bei den von 10% Tl (u. weniger) nicht gefunden, offenbar infolge zu kleiner Menge der Tl-reicheren Schicht.

Die mkr. Unters. ließ bei allen Legierungen deutlich Zn- und Tl-Krystalle nebeneinander erkennen. Die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, ist daher, wenn vorhanden, jedenfalls gering.

Die Angaben von CARSTANJEN [J. f. pr. Chem. 102. 65. (1867)] über eine eigentümliche Legierung von gleichen Äquivalenten Zn u. Tl, die einerseits weich wie Tl sei, andererseits in Stangen gegossen beim Biegen knirschen soll, erklärt Vf. dahin, daß derselbe entweder mit verunreinigten Metallen gearbeitet oder in einem eisernen Tiegel zusammengeschmolzen habe. Die sich primär ausscheidende Zn-Fe-Legierung durchsetzt die ganze Schmelze wie ein feines Gitterwerk und verhindert, wenn in genügender Menge vorhanden, die Entmischung.

2. Die Zn-Fe-Legierungen. Die hohe Dampfspannung des Zn erwies sich als störend: eine Legierung von 11% Fe sd. bei etwa 865° , mit 22% bei 915° . Für 11–24% Fe mußte ca. $\frac{1}{4}$ Stdn. auf ca. 825° und zuletzt noch bis nahe zum Sieden erhitzt werden. Der Verlust an Zn (höchstens 5% des Zn) wurde in Rechnung gestellt. Die Schmelzung geschah in Porzellanröhren, sonst wie bei 1.

Zwischen 11 und 24% Fe scheidet sich (nach Diagramm und Tabelle des Originals) primär eine Verb. aus, deren Zus. nicht ermittelt werden konnte, da das Zustandsdiagramm nur bis 24% Fe verfolgt wurde. Bei 777° bildet sich aus dieser und der Schmelze (ca. 11% Fe) die Verb. $FeZn$ (22,2% Fe). Bei 777° kristallisiert zwischen 11 und 22,2% Fe aus dem Rest der Schmelze (anscheinend ohne B. von Mischkrystallen) die Verb. $FeZn$, (10,89% Fe) aus. Zwischen ca. 11 und ca. 4% Fe scheidet $FeZn$, sich primär aus; bei 662° bildet diese mit der Schmelze (ca. 4% Fe) die Verb. $FeZn$, welche bei weiterem Abkühlen Mischkrystalle mit Zn geben. Letztere Mischkrystalle (gesättigter [n] 7,3% Fe) scheiden sich bei weniger als ca. 4% Fe auch primär aus; Mischkrystall n reagiert bei 422° mit der Schmelze unter B. des gesättigten Mischkrystalles m (ca. 0,7% Fe) einer neuen Reihe Zn-reicherer Mischkrystalle, welche von einem Punkte B (Gehalt an Fe jedenfalls kleiner als 0,7%) ab sich primär ausscheidet und im F. des Zn (419°) endet.

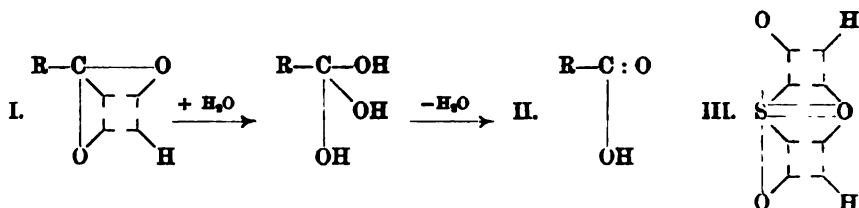
Die mkr. Unters. der Schiffe bestätigte und ergänzte die thermische Unters. $FeZn$, unterscheidet sich von $FeZn$, durch Dunkelfärbung beim Ätzen mit verd. $CuSO_4$ -Lsg. Der gesättigte Mischkrystall n wird von SS. weniger angegriffen als m (daher auf den Schliften heller); n ist sehr hart und spröde, m nur wenig härter als reines Zn. Von reinem Zn bis 0,7% Fe sollte im Idealfall ein Strukturelement zu sehen sein, u. nur bei nicht vollständiger Umsetzung der primären Ausscheidung jenseits des Punktes B zwei. Tatsächlich enthielt selbst eine Legierung mit 0,25% Fe stets geringe Mengen des gesättigten Mischkrystalles n; daher ist auch die Best. der Zus. von m nur angenähert.

Im allgemeinen werden die Legierungen mit zunehmendem Gehalt an Fe härter, spröder und brüchiger. Bei ca. 5–16% Fe (besonders stark von Poren durchsetzt) waren die erkalteten Schmelzröhren (am auffälligsten bei $FeZn$,) regelmäßig gesprengt. Man könnte daher annehmen, daß $FeZn$, unter Dilatation kristallisiert oder einen Umwandlungspunkt mit sehr geringem Wärmeeffekt besitzt. $FeZn$,

ebenfalls porös, etwas grüner als FeZn, Bruch muschelartig. (Z. f. anorg. Ch. 52. 30—40. 3/1. 1907. [27/10. 1906.] Göttingen. Univ.-Inst. f. anorg. Ch.) GROSCHUPF.

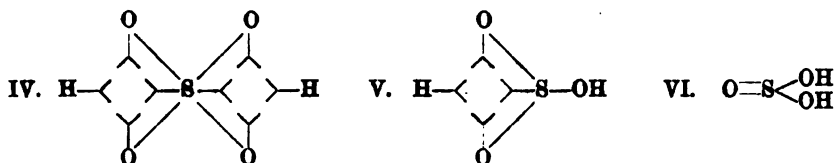
Organische Chemie.

Giuseppe Oddo, *Über Mesohydrie* (vergl. Vf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 438; C. 1906. II. 1811.) Auch die *organischen Säuren* sind nach Vf. als mesohydrische Verbb., die die charakteristische Gruppe (Formel I) enthalten, anzu-



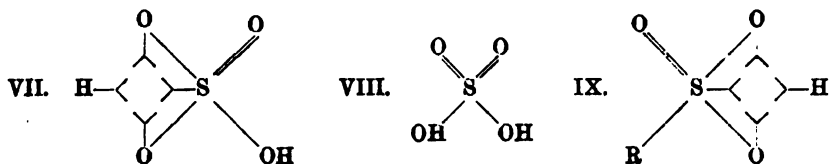
sehen. Ihr ganzes physikalisch-chemisches Verhalten — Funktion als Pseudosäuren, B. von 2 oder 3 Reihen von Derivaten mit von ihrer eigenen verschiedenen Konstitution u. Einfluß der Radikale auf die Stabilität des mesohydrischen Kerns — spricht dafür. Während bekanntlich HCl, HBr u. HJ besser leiten als ihre Salze, leiten die carboxylierten Säuren im allgemeinen sehr wenig, während ihre Salze noch gute Elektrolyte sind. Gleiche Unterschiede zeigen sich auch im kryoskopischen Verhalten der wss. Lsgg. Die Carboxylsäuren zeigen danach dasselbe Verhalten wie Cyanwasserstoff und Cyansäure, wie aliphatische Nitroverbb., wie die anderen mesohydrischen Substanzen (I. c.) In wss. Lsg. hydrolysieren sie sich zum Teil unter B. des wahren ionisierbaren Carboxyls (II.) nach dem oben gegebenen Schema (II.). Kann sich eine derartige Hydrolyse oder ein analoger Additionsprozeß nicht vollziehen, so leiten die Säuren nicht. So z. B. ist die Trichloroessigsäure sehr wenig in Methylalkohol, stark in W. dissoziiert. Wenn die 2 mehrwertigen Elemente in Beziehung zum Meso-H gleich sind, und der ganze Kern symmetrisch zum Radikal R sich befindet, so fehlt die Möglichkeit zur B. von 2 Reihen von Derivaten. Vf. gibt nach OSTWALD (Lehrbuch d. allgemeinen Chemie, Bd. II, S. 847—886, 1. Aufl.) die molekulare Leitfähigkeit einbasischer Säuren an. Aus dieser Zusammenstellung ist zu folgern, wenn man den Einfluß, der auf den mesohydrischen Kern ausgeübt wird, um ihn als Carboxyl zu öffnen und den Körper zu einem guten Elektrolyten zu machen, als „Aktivität“ bezeichnet, daß I. sehr aktiv der Ersatz beim C in α -Stellung zum mesohydrischen Kern, wenig der in β , noch weniger oder unter Umständen ohne Einfluß der in γ ist. Findet sich in α -Stellung zum mesohydrischen Kern der O eines aromatischen Kerns, so sind am aktivsten die o-, dann die m- und fast gar nicht die p-Substituenten. II. Die Substitution aller H des C in α , β und γ -Stellung bedingt eine stärkere Aktivität als der Ersatz von nur 2 oder 1 H. III. Die Aktivität nimmt mit dem Atomvolumen der Substituenten ab, ist also bei der Gruppe der Halogene $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ bei O $>$ bei N $>$ bei C. Dieser letztere bedingt bei einfacher Bindung geringere Aktivität als H selbst, d. h. Alkyle erhöhen die Stabilität des mesohydrischen Ringes. Doppel- u. dreifache Bindungen sind aktiver als doppelte und dreifache Substitution, so Verbb. mit Doppel- oder dreifachen Bindungen zwischen C und O, C und N, C und C. Phenyl wirkt wie eine Doppelbindung zwischen C. Die Gruppe NO_2 ist stärker als Cl. Hervorzuheben ist noch die Aktivität des H an sich, z. B. in der Ameisensäure. Die Stellung oder Distanz des Radikals vom mesohydrischen Kern, sowie

ferner die Zahl und die Natur der Atome desselben Radikals, d. h. also die M., dieselben 2 Faktoren, die nach NEWTON das Universum beherrschen, sind nach Vf. auch für das Reich der Atome bestimmend. — Dieselben Regeln, wie für die carboxylierten Säuren, gelten auch für die anorganischen Sauerstoffsäuren. *Schweflige S.* (Formel III.) und *Schwefelsäure* (Formel IV.) enthalten nach Vf. 2 mesohydrische Ringe. Durch allmähliche Hydrolyse geben sie, die erstere (III.) die wahren Säuren IV. und V., die letztere VI. und VII., von denen IV. und VI. einbasisch, V. und

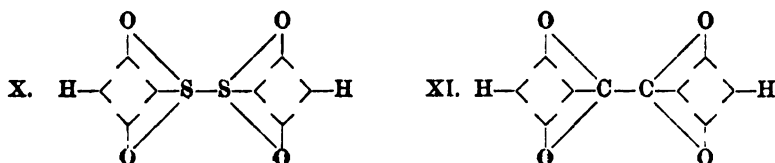


VII. zweibasisch sind. Schweflige Säure verhält sich ja auch in der Tat einbasisch gegen den Strom auch in starker Verdünnung und in der Acidimetrie mit Methylorange als Indicator, dagegen zweibasisch mit Phenolphthalein. Bei H_2SO_4 hat man das erste Stadium der Hydrolyse noch nicht fixieren können.

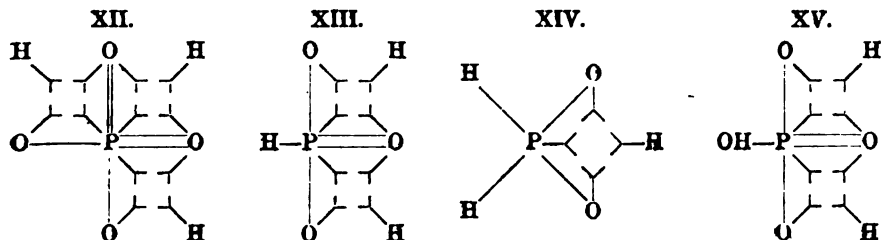
Der Einfluß der Radikale zeigt sich in den *Sulfosäuren* (Formel IX.,



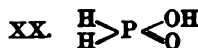
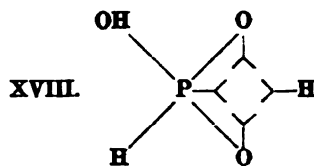
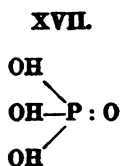
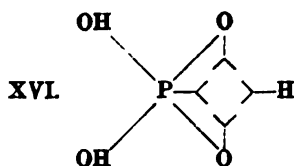
$R = C_2H_5, C_2H_4OH, C_6H_5$), die sämtlich aktiver als H_2SO_4 sind, und bei der *Dithionsäure* (X.), die, ähnlich wie *Oxalsäure* (XI.), auch in kleinen Verdünnungen



dissoziiert ist infolge des Einflusses des einen mesohydrischen Kerns auf den anderen. *Selenige* und *Selensäure* werden entsprechend ihrem, dem der H_2SO_3 und H_2SO_4 , analogen Verhalten auch ebensolche mesohydrische Verbb. darstellen. Alle Salze sind dagegen Substitutionsprodd. des H der wahren Säuren durch Metall. — *Phosphor-, phosphorige* und *unterphosphorige S.* (Formeln XII., XIII. und XIV.)



geben sukzessiv bei der Hydrolyse die Prodd. (Formeln XV. bis XX.). In der Tat



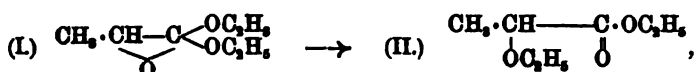
verhält sich Phosphorsäure einbasisch gegen den Strom und gegen Methylorange, zweibasisch gegen Phenolphthalein u. dreibasisch in den unl. Salzen. Phosphorige S. verhält sich einbasisch gegen den Strom und Methylorange, zweibasisch gegen Phenolphthalein, unterphosphorige S. stets einbasisch. Die letztere leitet besser als die phosphorige, diese besser als die Phosphorsäure, weil die erstere außer dem mesohydrischen noch 2 H enthält, die die Öffnung des Kerns, an den sie gebunden sind, erleichtern, die zweite nur einen H und die Phosphorsäure gar keinen. *Arsensäure* entspricht völlig der Phosphorsäure. *Chlor-, Brom-, Salpetersäure* bilden nach ihrem Verhalten anscheinend keinen oder einen sehr leicht hydrolysierbaren mesohydrischen Ring. HJO_3 und HJO_4 haben dagegen offenbar eine mesocyclische Struktur. — Diese Beispiele aus der anorganischen Chemie zeigen die große Anwendbarkeit des Begriffes der Mesohydrie. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 500—11. 21/10. 1906.) ROTH-Cöthen.

Latham Clarke, *Über ein neues Octan*. Von den KW-stoffen C_8H_{18} , der Fettreihe sind bisher nur das n. Octan, das Diisobutyl und das 3-Methylheptan beschrieben; durch die vorliegende Arbeit ist nunmehr ein weiteres Isomeres, das Methylidinormalpropylmethan, $CH(CH_3)(C_2H_5)_2$, bekannt geworden. — Bei der Synthese dieses Paraffins ging Vf. vom *Acetessigester* aus, den er nach CONRAD und LIMPACH in den α -Äthylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, verwandelte; letzterer lieferte beim 10-stünd. Kochen mit 10%ig. KOH (3 Mol.-Gew.) das *Methylnormalpropylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$, vom Kp. 101,8°. — Eine äth. Lsg. dieses Öles wurde dann mit W. überschichtet und mit Na reduziert; 190 g desselben gaben hierbei 102 g *Methylnormalpropylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, vom Kp. 119° und 35 g eines bei 220—224° übergehenden *Pinakons*. — Das Carbinol wurde mit rotem Phosphor und Jod zunächst 1 Stde. bei Zimmertemperatur und dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade behandelt; aus 50 g ergaben sich hierbei 104 g *2-Jodpentan*, $CH_3 \cdot CHJ \cdot C_2H_5$, das mit Natriumacetessigester in Bzl. den rationell als 4-Methyl-3-methylethyläthylester-2-heptanon zu bezeichnenden β -Amylacetessigester, $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, lieferte, ein charakteristisch riechendes Öl vom Kp. 226°. — Durch 6-stünd. Kochen mit 10%ig. KOH ließ sich dieser Ester zum β -Amylacetone (4-Methyl-2-heptanon), $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, verseifen. — Dieses Keton, das bei 156° überdestilliert und einen sehr angenehmen, an Bananen erinnernden Geruch besitzt, wurde wiederum in äth. Lsg. mit W. und Na reduziert; hierbei wurden aus 17 g desselben, neben 5 g eines bei 285—290° sd. *Pinakons*, 10 g 4-Methyl-2-heptanol, $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, gewonnen. Dieser Alkohol sd. bei 168° und hat einen eigentümlichen, an sehr verd. käuflichen Amylalkohol erinnernden Geruch; durch Einw. von HJ bei 100° geht er in 4-Methyl-2-jodheptan, $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$, über. — Behufs Umwandlung in das Methylidinormalpropylmethan (4-Methylheptan), $(CH_3)_2CH \cdot CH(C_2H_5)_2$, wurde eine alkoh. Lsg. des Jodids mit Zinkstaub versetzt und dann 38%ig. HCl in 8 Portionen von je 1 ccm und in Zwischenräumen von je 1 Stde. hinzugegeben; die bei 110—125° übergehenden Anteile des sich hierbei ausscheidenden Öles blieben mehrere Tage

mit konz. H_2SO_4 stehen, wurden dann mit starker KOH behandelt und schließlich über Natrium destilliert. Das so gewonnene neue Octan, eine fast geruchlose, leicht bewegliche Fl., sd. bei 118° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 352—55. 26/1. 1907. [8/11. 1906.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. d. HARVARD-Univ.) STELZNER.

John Holmes, *Beiträge zur Theorie der Lösungen. I. Die Natur des Molekularzustandes in wässrigen Mischungen der niederen Alkohole und der Fettsäuren. II. Molekulare Komplexbildung in flüssigem Zustande. III. Theorie der Nichtmischbarkeit von Flüssigkeiten.* (J. Chem. Soc. London 89. 1774—86. Nov. 1906. Government Laboratory. — C. 1907. I. 13.) SACKUR.

A. Wohl u. H. Roth, *Über α, α -Dichlorisopropylalkohol und die Darstellung des Dichloraldehyds.* Der Alkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl}_2$ sollte am leichtesten durch Reduktion des von den Elberfelder Farbenfabriken unter dem Namen *Isopral* in den Handel gebrachten *Trichlorisopropylalkohols*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$, erhältlich sein; es zeigte sich jedoch, daß die Rk. nur schwer auf der ersten Stufe festzuhalten ist, da sich infolge Abspaltung von W. viel *1,1-Dichlorpropen*-(I), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl}_2$, bildet. — Es wurde dann versucht, das Isopral durch Einw. von Na-Äthylat in das *Oxyd* I. überzuführen, das alsdann durch Anlagerung von H_2 direkt das *Acetal des Milchsäurealdehyds* liefern konnte; das Oxyd lagerte sich hierbei jedoch sofort in den *Äthylmilchsäureäthylester* (II) um:



während die analoge Isomerisation bei Äthoxylfreien Oxyden sonst erst bei andauerndem Erwärmen auf Temperaturen zum Teil oberhalb des Kp. eintreten pflegt. — Vff. haben dann versucht, in gleicher Weise, wie man vom Chloral zum Trichloräthylalkohol gelangt, die CO-Gruppe im *Dichloraceton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, zu $\cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot$ zu reduzieren; aber weder Zinkdiäthyl, noch *Tertiärbutylmagnesiumbromid*, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{MgBr}$, das wegen seiner leichten Abgabe von Isobutylen besonders geeignet erschien, Reduktion statt Anlagerung herbeizuführen, wirkten im gewünschten Sinne ein. — Schließlich gelang die Gewinnung des α, α -Dichlorisopropylalkohols analog der Darst. des trichlorierten Alkohols aus Chloral + $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ aus *Dichloracetaldehyd* und Methylmagnesiumbromid, nachdem für letzteren Aldehyd im *Dichloracetal*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ein brauchbares Ausgangsmaterial aufgefunden war. Das chlorierte Acetal ist nach dem Verf. von FRITSCH (LIEBIGS Ann. 279. 300) durch Chlorieren von A. unterhalb $+30^\circ$ leicht erhältlich: 1 l A. lieferte 509 bis 600 g rohes Dichloracetal vom Kp. $181-184^\circ$, bzw. etwa 250 g des reinen, bei $183-184^\circ$ sd. Prod. — Die Darst. des Dichloracetaldehyds war bisher nicht leicht, da auch das neueste Verf. von ODDO und MAMELI (Gas. chim. ital. 33. II. 316; C. 1904. I. 920), das in der Zerlegung des Trichloräthyläthers mit konz. H_2SO_4 besteht, nur etwa 25% der theoretischen Menge ergibt. Die Schwierigkeit in der Reinigung des Aldehyds liegt in seiner gegenüber dem Chloral sehr erheblich gesteigerten Zers. und in der festen Bindung von A. und W.; die Zerlegung des Acetals mußte deshalb in einem wasserfreien Medium und zugleich so erfolgen, daß der frei werdende A. völlig gebunden wurde. Dies gelang schließlich durch *Verseifung des Acetals mit Benzoesäureanhydrid*, welches vor anderen Säureanhydriden den Vorteil bot, daß der gleichzeitig entstehende Benzoesäureester sehr hoch siedet und dementsprechend bequem durch Fraktionieren von dem sich bildenden Aldehyd zu trennen ist. Die Umsetzung:



lieferte bei Anwendung von reinem Dichloroacetal 70%, der Theorie an wasserfreiem Dichloraldehyd und bei Benützung des Rohprod. noch gegen 60%, der gesuchten Verbindung.

Bei der Reduktion des α -Trichlorisopropylalkohols (Isoprah) mit Zinkstaub in essigsaurer Lsg. blieb die Hauptmenge unverändert; doch war etwas 1,1-Dichlorpropylen-(1) vom Kp. 78° entstanden, während der Rest des Materials bis zu Isopropylalkohol reduziert zu sein schien. — Ein Versuch, an das Dichlorpropylen W. anzulagern, schlug fehl, weil konz. H_2SO_4 bereits in der Kälte Zers. unter HCl-Entw. hervorrief. — Mit $NaOC_2H_5$ reagiert das Isoprah äußerst lebhaft; das Filtrat vom abgeschiedenen Kochsalz lieferte Äthylmichäureäthylester als Öl vom Kp.₇₇₀ 154—155°, bezw. Kp.₄₅ 73° u. der D²⁰ 0,9413; durch Verseifen des Esters mit wass. alkoh. KOH wurde die Säure selbst dargestellt, deren Ag-Salz, aus h. W. umkristallisiert, die Zus. $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOAg$ besaß. — Zur Darst. des Dichloroacetaldehyds wurden 50 g Dichloroacetal mit 65 g Benzoesäureanhydrid und 5 ccm konz. H_2SO_4 rasch auf 170—180° und zuletzt noch auf 200° erhitzt; als das übergelassene Destillat dann an der 3-Kugel-Kolonne fraktioniert wurde, ergaben sich 21,4 g Dichloraldehyd vom Kp. 88—90°. — Behufs Umwandlung in den α, α -Dichlorisopropylalkohol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl_2$, wurde in eine stark gekühlte äth. $CH_3 \cdot MgBr$ -Lsg. unter häufigem Schütteln eine ebenfalls äth. Dichloroacetaldehydlsg. langsam eingetropft; nach 10—12-stünd. Stehen wurde dann die meist krystallinisch ausgeschiedene Mg-Verb. mit Eis + der berechneten Menge verd. HCl zerlegt und das Prod. fraktioniert. Ausbeute 57% der Theorie an Öl, das den Kp.₇₆₀ 146—148° und die D²⁰ 1,3334 zeigte. — Der Dichlorisopropylalkohol und -acetaldehyd sollen zu Synthesen verwendet werden; auch soll geprüft werden, ob sich nicht noch andere Acetale nach dem neuen Verf. spalten lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 212—18. 26/1. 1907. [24/12. 1906.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

A. Windaus, Über Cholesterin (VIII. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2249; C. 1906. II. 415). Gegen neutrale Kaliumpermanganatoxidation ist das Cholesterin auffällig beständig, bei Ggw. von Alkali bildet sich jedoch ein krystallisiertes, neutrales Oxydationsprod. $C_{27}H_{46}O_8$. Dasselbe ist indifferent gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin; durch Acylierung lassen sich in ihm 2 OH-Gruppen nachweisen. Daß auch das dritte O-Atom in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden ist, geht aus folgendem hervor: Bei der Behandlung mit CrO_3 verliert die Verb. $C_{27}H_{46}O_8$ 4 Atome H und geht in eine Diketoverb. $C_{27}H_{42}O_8$ über, die dem Oxycholestenol von MAUTHNER und SUIDA sehr ähnlich und wahrscheinlich damit stereoisomer ist. Durch Entziehung von 1 Mol. H_2O liefert die Diketoverb. Oxycholestenon; da nun letzteres ein ungesättigtes γ -Diketon darstellt, so muß die Verb. $C_{27}H_{42}O_8$ ein ungesättigter Diketonalkohol sein, in welchem an die Stelle der Doppelbindung 1 Mol. W. angelagert ist; die Verb. $C_{27}H_{46}O_8$ erscheint dann als das dem Diketonalkohol entsprechende Triol. — Für die Darst. der Verb. $C_{27}H_{46}O_8$ wurden 35 g Cholesterin in 350 ccm Bzl. mit 2800 ccm 4%ig. $KMnO_4$ -Lsg. und 140 ccm 25%ig. KOH 2 Tage geschüttelt; hierauf wurde durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Einleiten von SO_2 das MnO_2 zers., das organische Prod. ausgeküthert und die äth. Lsg. 24 Stdn. stehen gelassen. Am Boden des Gefäßes hatten sich dann kleine Mengen von Krystallen abgeschieden, die in W. und verd. KOH unl. waren, dagegen von Lsgg. der bei der Oxydation gleichzeitig entstehenden K-Salze ziemlich leicht aufgenommen wurden. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Triol, $C_{27}H_{46}O_8$, betrug nur 4—5% der Theorie. Verflücht. Nadeln aus A.; F. 236°; wl. in Ä. — Das Diacetal, $C_{27}H_{50}O_8$, entstand bei 2-stünd. Kochen mit Acetanhydrid; derbe Prismen aus A.; F. 187°. — Die analog erhaltene Dipropionylverb., $C_{27}H_{48}O_8$, krystallisiert aus A. in dünnen, cholesterinähnlichen Blättchen vom F. 166—167°. —

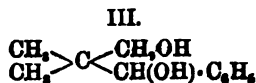
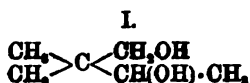
Zur Oxydation blieb das Triol in 90%ig. Essigsäure mit CrO_3 24 Stdn. stehen; die alsdann in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle bildeten nach dem Umlösen aus Chlf. PAe. Nadeln vom F. 253° ; swl., außer in sd. Chlf. ; bei 2-stdg. Kochen mit $\text{A.} + \text{H}_2\text{SO}_4$ lieferte die Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_2$ den *Oxycholestenonäthyläther* in Prismen vom F. $166-167^\circ$, aus welchem sich durch 2-stdg. Kochen mit 80%ig. Essigsäure das *Oxycholestenon* selbst gewinnen ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 257—61. 26/1. [9/1.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

J. Lifschütz, *Über die Oxydation des Cholesterins. (Oxycholesterine — Cholansäure.)* Beim Einwirken von verd. Permanganatlg. (in starker Essigsäure) auf eine ca. 4%ige *Cholesterinlg.* in Eg. bei Wasserbadtemperatur können im wesentlichen drei Phasen eines Oxydationsprozesses (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1122; C. 98. II. 12; Dent. med. Wochenschr. 1897. Nr. 27) unterschieden werden. Die erste Phase lieferte ein Prod., das in Eg.-Lsg. mit kons. H_2SO_4 eine schöne kirsch- bis violettrote Färbung gab; wird beim Stehen prachtvoll kornblumenblau. Absorptionsspektrum: ein breites, tiefschwarzes Band, das das ganze Gelb und einen Teil des Grün auslöscht; im Rot eine sehr schwache, feine Linie. Beim weiteren Stehen wird die Lsg. rein tiefgrün, das Spektrum zeigt dann nur noch den Streifen im Rot. Das Prod. der 2. Phase des Oxydationsprozesses gibt mit Essigschwefelsäure sofort eine grüne Lsg. mit dem letzterwähnten Spektrum. Beide Reaktionsprodd. sind gelbe neutrale, amorphe harzartige, beim Reiben elektrisch werdende Körper, ohne scharfen F., in allen Lösungsmitteln außer W. ll. Geben die LIEBERMANNsche Cholestolrk. — Bei ihrer weiteren Oxydation entsteht als dritte Phase eine weder die Essigschwefelsäure, noch die Cholestolrk. gebende Dicarbonsäure, die *Cholansäure*. Zus. des Ca-Salzes stimmt gut mit der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Ca}$ überein. Neben der S. entsteht auch ihr Anhydrid, das mit alkoh. Kali leicht in die S. übergeht. Die Cholansäure ist den Eigenschaften u. der Löslichkeit nach den Neutralkörpern der ersten zwei Oxydationsstufen sehr ähnlich, ist aber in wss. Alkalien ll. und fällt beim starken Ansäuern dieser Lsg. als weiße, käsige Flocken aus. Bildet mit W. eine feine Emulsion. — Die der Cholansäure vorangehende neutrale Oxydationsstufe muß als *Oxycholesterin* von der Zus. $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$, also als zweiatomiger Alkohol angesehen werden. Die Verb. der ersten Phase dürfte sehr wahrscheinlich ein *Oxycholesterinäthyläther* von der Zus. $(\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O})_2\text{O}$ sein. Alle obengenannten Oxydationsprodd. des Cholesterins sind vom Vf. auch im natürlichen Wollschweiß nachgewiesen worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 436—39. 26/1. [25/12. 1906.] Bremen.)

RONA.

Adolf Franke u. Moritz Kohn, *Die Darstellung von β -Glykolen aus Aldolen durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen.* Die Einw. von 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ auf 1 Mol. Formisobutyraldol führt hauptsächlich zum Oxypivalinsäureester des 2,2-Dimethylpropan-1,3-diols, indem 2 Mol. Aldol die Esterkondensation erleiden (Monatshefte f. Chemie 25. 865; C. 1904. II. 1106). Läßt man dagegen auf 1 Mol. Aldol 2 Mol. Organomagnesiumverb. einwirken, so erhält man die gesuchten Glykole. Die Unters. erstreckt sich auf Formisobutyraldol, Acetaldol und Propionaldol.

Versuche mit dem Formisobutyraldol (von Adolf Franke und Moritz Kohn). Mit CH_3MgJ entsteht 2,2-Dimethylbutan-1,3-diol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ = I; wasserhelle, dickliche, schwach campherartig riechende Fl., erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, F. ca. 10° ; $\text{Kp}_{12.5}$ $115-118^\circ$. — Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$: 2-Dimethylpen-



tan-1,3-diol, $C_7H_{16}O_2$ = II.; Krystalle, F. 60–63°; Kp. 212–214°, Kp₁₁. 112–114°. — Mit C_6H_5MgBr : *2,2-Dimethyl-1-phenylpropan-1,3-diol*, $C_{11}H_{18}O_2$ = III.; Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 81–82°; Kp₁₀. 178–183°.

Versuche mit dem Acetalddol (von Eugen Thiel). Zur Darst. von *Acetalddol* versetzt man 200 g Acetaldehyd mit 200 g gesättigter K_2CO_3 -Lsg. unter 10° und fügt festes K_2CO_3 bis zur Trennung in zwei Schichten zu. — Mit CH_3MgJ : *Pentan-2,4-diol*, $C_5H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; wasserhelles, dickfl. Öl, Kp₁₁. 98°. — *Diacetylverb.*, $C_8H_{16}O_4$, wasserhelle, leicht bewegliche Fl., Kp. 206° (korr.) unter geringer Zers., Kp_{10,5}. 88°. — *Phenylurethan*, $C_{15}H_{21}O_4N_2$, weißes Pulver, F. 141°; unl. in W., sl. in organischen Lösungsmitteln. — Mit C_6H_5MgJ : *Hexan-2,4-diol*, $C_6H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$; wasserhelles, dickfl., fast geruchloses Öl, Kp₁₀. 210–211°, Kp₁₁. 103°. — *Diacetat*, $C_{16}H_{24}O_4$, Kp₁₀. 211°, Kp₁₁. 101–102°. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{24}O_4N_2$, weißes Pulver, F. 144°. — Mit C_6H_5MgJ : *1-Phenylbutan-1,3-diol*, $C_{10}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$; weißes Pulver, sintert bei 60°, F. ca. 73,5°; Kp₁₁. 162–164°; wl. in k., ll. in h. Ä., A., Bzl., Lg.; ll. in W. — *Diacetat*, $C_{14}H_{20}O_4$, wasserhelle, leicht bewegliche, schwach riechende Fl., Kp₁₀. 157°; zers. sich beim Kochen unter gewöhnlichem Druck.

Versuche mit dem Propionalddol (von Karl Zwissler). Dieser gibt mit CH_3MgJ *3-Methylhexan-2,4-diol*, $C_7H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; dicke, farb- und geruchlose Fl., Kp. 112,5°. — *Diacetat*, $C_7H_{16}O_4$, wasserhelle, angenehm riechende Fl., Kp₁₁. 103,5–105,5°. — *Phenylurethan*, $C_{21}H_{28}O_4N_2$, weißes, krystallinisches Pulver (aus Ä.). — Mit C_6H_5MgJ : *4-Methylheptan-3,5-diol*, $C_8H_{18}O_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$; wasserhelle, geruchlose Fl., Kp₁₁. 120–123°. — *Diacetat*, $C_{11}H_{20}O_4$, wasserhelle Fl., Kp₁₀. 112–113°. — Mit C_6H_5MgJ : *1-Phenyl-2-methylpentan-1,3-diol*, $C_{12}H_{18}O_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$; wasserhell, sehr dickfl., Kp₁₁. 170–173°; erstarrt in CO_2 -A. zu einer weißen Masse. — *Diacetat*, $C_{14}H_{22}O_4$, dünnfl., wasserhelle, angenehm riechende Fl., Kp₁₁. 167–168°. (Monatshefte f. Chemie 37. 1097–1128. 30/11. [5/7.] 1906. Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.)

BLOCH.

N. Demjanow, *Über Normalbutylennitrosit und Normalbutylen-diamin*. Das nach A. und M. SAIZEW (J. f. pr. Chem. [2] 3. 88; C. 71. 242), dargestellte n-Butylen wurde zugleich mit den aus As_2O_3 und HNO_3 sich entwickelnden Dämpfen in Ä. geleitet, der mit Schneewasser gekühlt wurde. Nach einiger Zeit schieden sich aus der tief blau gewordenen äth. Lsg. farblose, glänzende Prismen des n-Butylennitrosits, $C_4H_9O_2N$, ab; F. 103–104° (aus Essigäther), l. in h. Ä. u. h. Ä.; wl. in k. Ä.; Mol.-Gew. in Bzl. = $(C_4H_9O_2N)_2$.

Aus der äth. Lsg. wurde beim Abdampfen eine stechend riechende, grünlich-blaue Fl. erhalten, die sich beim Stehen gelblich färbte und mittels $Su + HCl$ reduziert wurde. Als neutrales Reduktionsprod. wurde alsdann im wesentlichen n-Butyraldehyd abdestilliert, während durch Kalilsg. und Dest. mit Wasserdampf basische Reduktionsprodd. gewonnen wurden, von denen die Hauptmenge aus n-Butylen-diamin bestand und bei 130–155°, ein kleiner Teil bei 155–170° überging. Das Butylen-diamin wurde durch folgende Salze charakterisiert: Chlorhydrat, sl. in W. u. Ä., krystallisiert erst nach langem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 . — $C_4H_9(NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangefarbene, kugelförmige Aggregate (aus h. W.), unl. in Ä. u. Ä. — Chloraurat, reingelbe Rhomboeder (aus konz. wss. Lsg.), l. in Ä. u. Ä. — $C_4H_9(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$, gelber Nd., wl. in h. W., l. in h. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 245–46. 26/1. [7/1.] Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.)

HAHN.

J. Berthand, *Über eine neue Bildungsweise der organischen Phosphorverbindungen*. Wird weißer Phosphor (1 At.) mit Holzgeist (2 Mol.) einige Stunden im

Rohr auf mindestens 250° erhitzt, so verschwindet ersterer vollständig unter B. von PH_3 , Phosphinen, H_3PO_4 , Phosphinsäuren u. vor allem von Tetramethylphosphoniumhydrat. In der gleichen Weise reagiert A. auf weißen P, jedoch bildet sich hier das Monoalkylphosphin in beträchtlicherer Menge (etwa 20% des Gesamtphosphors) wie beim Methylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1166—67. [24/12.* 1906].)

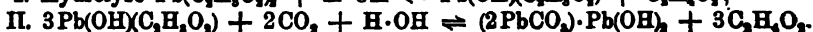
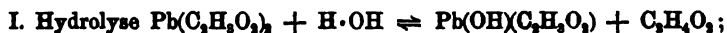
DÜSTERBEHN.

C. Harries u. Paul Temme, *Über monomolekulares und trimolekulares Glyoxal*.
Trotz mannigfacher Unters. ist über das zuerst von DEBUS (LIEBIGS Ann. 100. 5) dargestellte Glyoxal im wesentlichen nur das bekannt, was von DEBUS selbst angegeben worden ist. Die Vff. haben jetzt das *monomolekulare Glyoxal*, $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$, eine feste, in wasserfreiem Zustande ll., *trimolekulare* Modifikation $[(\text{CHO})_3]_n$, die im Gegensatz zu dem Glyoxal Debus FEHLINGSche Lag. reduziert, und eine ganz unl. Modifikation aufgefunden, die zum Unterschied von dem Glyoxal-Debus oder *Polyglyoxal*, $[(\text{CHO})_3]_n$, mit *Paraglyoxal*, $[(\text{CHO})_3]_n$, bezeichnet wird. — Erhitzt man ein Gemisch von technischem Glyoxal mit P_2O_5 über freier Flamme, so bildet sich ein flüchtiges, grünes Gas, das sich in einer durch feste CO_2 + Ä. gekühlten Vorlage zu gelben Krystallen (Prismen) kondensieren läßt. Diese erwiesen sich als das *monomolekulare Glyoxal*, $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$. Es wird bei 10° opak, schm. bei 15° und sd. bei 50° unter 776 mm Druck. Die Dämpfe sind smaragdgrün und kondensieren sich zu einer grünen Fl., die sich bald gelb färbt. Die gelben Prismen werden bei starkem Abkühlen weiß. Sein Dampf riecht zunächst stechend formaldehydartig, hinterher charakteristisch süßlich; er brennt mit violetter Flamme und bildet mit Luft ein stark detonierendes Knallgas. Die Substanz ist nur wenige Stunden haltbar und polymerisiert sich bald zum Paraglyoxal. D_{20}^{20} 1,14; $n_D^{20,0} = 1,3826$. — Das Glyoxal erinnert sehr an das Diacetyl, das auch eine gelbe Fl. ist und grüne Dämpfe bildet. — In wasserfreien organischen Lösungsmitteln (Bzl., PAe., Ä., Eg.) löst sich Glyoxal leicht mit gelber Farbe, polymerisiert sich aber in Ggw. von W. Gibt man zu einem Überschuß von Glyoxal W., so tritt B. von Paraglyoxal ein; gießt man aber Glyoxal in viel W., so geht es unter Aufzischen und Erwärmen als monomolekulare Verb. in Lag. Das in W. gel. Glyoxal ist mit Wasserdampf flüchtig. Die Lag. gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin das Glyoxal-osazon (F. 167—168°). — Beim Einleiten von Ozon in die gekühlte Chlf.-Lag. von *Zimtaldehyd* entsteht das *Ozonid* dieses Aldehyds; gelbe, zähfl. M.; verpufft beim Erhitzen auf dem Pt-Bleche; zers. sich bei schwachem Erwärmen mit W. unter B. von H_2O_2 . — Beim Erwärmen des Osonids mit W. auf 60—70° erhält man neben einem unl. Öl (Benzaldehyd + Benzoesäure) eine Lag., die von dem Öl heiß abgegossen wird und beim Erkalten Benzoesäure abscheidet. Die von der Benzoesäure abfiltrierte Lag. hinterläßt nach dem Durchschütteln mit Ä. beim Eindampfen im Vakuum bei 25—30° das *trimere Glyoxal*. Erfolgt das Einengen der wss. Lag. bei 40—50°, so erhält man eine andere Modifikation, die dem technischen Prod. ähnelt, FEHLINGSche Lag. nicht oder nur schwach reduziert. — Das *trimere Glyoxal*, $[(\text{CHO})_3]_n$, bildet eine amorphe, gelbliche M., bläht sich zwischen 100 und 130° auf, färbt sich bei 175° braun und verkohlt gegen 200°, ohne zu schm.; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; zll. in k. W. und w. A.; wird bisweilen nach längerem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum in absol. A. unl.; besitzt saure Rk.; reduziert FEHLINGSche Lag.; wird durch Na-Amalgam in essigsaurer Lag. schwierig reduziert und beim Eindampfen mit HNO_3 zu Oxalsäure oxydiert. Es zerfällt in wss. und alkoh. Lag. bei Reaktionsvorgängen in das monomolekulare Glyoxal und bildet dann Abkömmlinge dieser Verb. Derivate des trimeren Dialdehyds konnten nicht aufgefunden werden. — *Disemicarbasen des Glyoxals*, $(-\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_n$, aus der wss. Lag. des trimeren Glyoxals durch salzsaures Semicarbasid und K-Acetat erhalten

rhomboedrische Prismen, schm. nicht bis 270°; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Aus dem trimeren Glyoxal und absol.-alkoh. HCl wird das *Tetraäthylacetal des Glyoxals*, $[-CH(O \cdot C_2H_5)_2]_4$, erhalten; leicht bewegliche, acetalartig riechende Fl., Kp_{14} 88–89°; wl. in W., ll. in A. und Ä.; flüchtig mit A. und Wasserdampf. — Bei der Dest. des von HARRIES und TÜRK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1630; C. 1905. I 1529) beschriebenen polymeren Methylglyoxals mit P_2O_5 , entsteht das *monomere Methylglyoxal* in sehr geringer Ausbeute; gelbes, stechend riechendes Öl, dessen Dämpfe grün gefärbt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 165–72. 28/1. 1907. [6/12. 1906.] Kiel. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Artur Altmann, *Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf wässrige Bleiacetalösungen*. I. Beziehungen zwischen Niederschlagsmenge, Konzentration und Temperatur der Bleizuckerlösungen. CO_2 wurde in Bleizuckerlsgg. verschiedener Konzentration und Temperatur (Thermostat und event. Rückflußkühler) eingeleitet, bis die Fällung vollständig (2½–5 Stdn.) war, der Nd. abfiltriert, gewaschen und als PbO bestimmt. Die Ndd. wachsen stets mit abnehmender Konzentration, nicht so regelmäßig mit abnehmender Temperatur (näheres s. Original). Löslichkeit des gefällten *Bleicarbonats* in mit CO_2 gesättigtem W. von Zimmertemperatur bei Zusatz von 1 cem 5%ig. Essigsäure auf 50 cem 0,8%, bei Zusatz von 0,5 cem auf 100 cem W. 4,6%.

II. Über die Zusammensetzung der unter verschiedenen Umständen gefällten Bleicarbonato. Bleizuckerlsgg. zeigen gegen Lackmus amphotere Rk.; empfindliches Lackmuspapier wird gebläut, blaues gerötet. Besonders deutlich zeigen dies verd. und h. Lsgg. Unter geeigneten Umständen könne die Hydrolyse des Bleiacetats so weit gehen, daß sich eine größere Menge nicht ionisierter Essigsäure in der Lsg. bilde, und die Lsg. alkalisch reagiere. CO_2 fällt aus konz. Lsgg. $PbCO_3$ (rhombisch, von prismatischem Habitus), bei hinreichender Verdünnung und vorhergehendem Erhitzen auf Siedetemperatur ohne Rückflußkühler (um die infolge Hydrolyse gebildete Essigsäure absudampfen) das *basische Carbonat*, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (sehr kleine, durchsichtige, unregelmäßige, hexagonale Blättchen). Im letzteren Fall finden etwa folgende Vorgänge statt:



Die gewaschenen Ndd. wurden vor der Analyse (im HABERMANNschen Trockenapparat) bei 100° im Vakuum getrocknet.

Die Darst. des basischen Carbonats stimmt im Prinzip mit der sog. französischen Methode der Bleiweißerzeugung überein. Nur löste THÉNARD Bleiglätte in Bleizuckerlsg. auf, während Vf. durch Verdünnen und Kochen basisches Salz erzeugt. Der technischen Verwertung des letzteren Verf. dürften die höheren Kosten u. die durchsichtige, krystallinische Beschaffenheit hinderlich sein. (Z. f. anorg. Ch. 52. 219–28. 23/1. 1907. [19/11. 1906.] Brünn. Chem. Lab. der techn. Hochschule.)

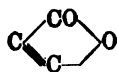
GROSCHUFF.

A. Trillat, *Über die Bildung von Formaldehyd bei der Verbrennung von Zucker*. Vf. verwahrt sich gegen eine von HERZFELD im Jahresber. des Inst. f. Zuckerind. in der Zeitschrift des Vereines der Deutschen Zuckerindustrie veröffentlichte Arbeit, die im Gegensatz zu seinen Resultaten, die B. von Formaldehyd bei der Verbrennung von Zucker in Frage stellt, da dieser Aldehyd nicht nachgewiesen werden könne. Vf. weist die ihm unterstellten Angaben, daß die Blaufärbung von Fuchsinpapier ein sicheres Kriterium für den Nachweis von Formaldehyd sei, zurück, da er in früheren Veröffentlichungen nachweisen konnte, daß diese Rk. auch durch Acetaldehyd u. Propylaldehyd herbeigeführt wird. Vf. hält die Rk. mit Dimethyl-

anilin, wobei das gebildete Tetramethyldiaminodiphenylmethan gewichtsanalytisch bestimmt werden kann, für die beste. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 611—12. Nov. 1906.)
BRAHM.

H. Pellet und Ch. Fribourg, *Studie über die Viscosität von Rohr- und Invertzuckerlösungen*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 304—15; C. 1906. II. 1722) teilen Vff. Verss. mit, bei denen alle Lsgg. die gleiche Konzentration hatten, nämlich 65° Brix. Der Gehalt dieser Lsgg. an Rohrzucker + Invertzucker war nachstehender. (100 + 0), (88 + 12), (82 + 18), (77 + 23), (71 + 29), (64,5 + 35,5), (57 + 43), (49 + 51), (41 + 59), (0 + 100). Die Auslaufgeschwindigkeiten in Sekunden für 50 ccm sind die nachstehenden. 225, —, 195, 180, 172, 166, 155, —, 146, 115. Die relativen Viscositäten betrugen: 1, —, 0,87, 0,80, 0,76, 0,74, 0,69, —, 0,65. Die Viscosität von Rohr- u. Invertzuckerlsgg. ist bei 27° nahezu doppelt so groß als bei 40°. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 666—68. Nov. 1906.)
BRAHM.

Otto Diels u. Georg Meyerheim, *Über das Kohlensuboxyd. (II.)* (Vgl. DIELS, WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 689; C. 1906. I. 1005.) Außer dem Malonsäurediäthylester lassen sich auch andere Ester der Malonsäure, wie der Dimethyl-, Dibenzyl- und Diphenylester, beim Erhitzen mit P_2O_5 in Kohlensuboxyd überführen. Ferner reagieren in der gleichen Weise der Oxalaessigester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, und der Methenyltricarbonester, $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. Die freie Malonsäure liefert beim Erhitzen mit P_2O_5 ca. 10—12% Kohlensuboxyd; neben diesem entstehen infolge der bekannten Spaltung der Malonsäure CO_2 und Essigsäure. — Bezüglich der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Das Kohlensuboxyd erstarrt beim Abkühlen durch fl. Luft zu einer aus strahligen Krystallen bestehenden M., die bei ca. -107° schm.; D_4^{20} 1,11. Das Suboxyd ist nur bei niedriger Temperatur beständig. Bei 1—2-tägigem Stehen bei ca. $15-17^\circ$ geht es in ein schwarzes, festes Polymeres $(C_2O_2)_n$ (oder Gemisch von Polymeren) über, das in seinen Anhydrideigenschaften seiner Muttersubstanz ähnelt. Es zieht an der Luft sehr schnell W. an und spaltet CO_2 ab; es löst sich in k. W. mit eosinroter Farbe unter Erwärmung u. Entw. von CO_2 . — Bei höherer Temperatur oder bei der Verarbeitung größerer Mengen von Suboxyd treten infolge der Temperaturerhöhung, die durch den Übergang der fl. Form in die feste bedingt ist, sekundäre Zersetzungserscheinungen ein; es entsteht neben gasförmigen Prodd., unter diesen CO und CO_2 , ein fester Rückstand, der ein Gemisch von polymeren Kohlenstoffoxyden zu sein scheint. — Beim Erhitzen des Polymeren $(C_2H_2)_n$ werden CO , CO_2 und C_2O_2 erhalten; es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand, der die Zus. eines sehr sauerstoffarmen Kohlenoxyds hat. — Eine Entscheidung zwischen der von DIELS u. WOLF ausgestellten Konstitutionsformel des Suboxyds, $OC : C : CO$, und der nebenstehenden MICHAELSENschen Lactonformel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1915; C. 1906. II. 230) wird auf chemischem Wege nur schwierig zu treffen sein. Gewisse Eigenschaften, insbesondere die physikalischen Konstanten, sprechen für erstere Formel. — Die bei der Darst. des Suboxyds als Nebenprod. auftretende Essigsäure wird durch das Phosphorpentoxyd vollständig in andere Verbb. übergeführt. Von diesen läßt sich bisweilen Acetanhydrid isolieren. Andere definierbare Prodd. konnten nicht gewonnen werden. Da nun die Vff. durch Eintragen von P_2O_5 in sd. Acetanhydrid neben einer schwarzen, schmierigen M. die Dehydracetsäure, $C_6H_4O_7$, erhalten haben, so dürfte diese auch bei der Darst. des



Suboxyds entstehen, aber unter den Versuchsbedingungen weiter verändert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 355—63. 26/1. [14/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

W. V. Green, *1,3,5-Trijod-2-chlorbensol*. $C_6H_2J_3Cl$, B. 10 g frisch dest. Anilin werden in 500 ccm konz. HCl gelöst, auf 7 l verd., und in die auf 60° erwärmte Lsg. durch einen Luftstrom 54 g JCl eingeführt, was 90—110 Minuten in Anspruch nimmt. Das sich ausscheidende Trijodanilin wird aus Chlf. umkrystallisiert (F. 184 bis 185°). 10 g des reinen Trijodanilins (bei Anwendung der unreinen Verb. entstehen schwer zu entfernende Nebenprodd.) werden mit 150 ccm HCl u. 15—20 g sehr fein gepulverten Natriumnitrits in kleinen Mengen versetzt, die entstandene Diazoverb. durch 2-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade zers. und das Prod. mit NaOH und W. gewaschen. Schlanke Prismen (aus Bzl. + A.), F. 119—120°, ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., l. in Eg., swl. in A., unl. in Lg. Wird durch konz. Mineralsäuren u. durch NaOH nicht angegriffen. Durch k. rauchende HNO_3 wird es in *1,3,5-Trijod-2-chlordinitrobensol*, $C_6H_2J_3Cl(NO_2)$, übergeführt. Gelblichweiße Nadeln (aus Bzl. + Lg.), die sich bei 266° schwärzen und bei 267° zu schmelzen beginnen, ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., l. in Eg., fast unl. in k. A., W., Lg. Mineralsäuren scheinen nicht einzuwirken. Die Dinitroverb. ist sehr reaktionsfähig. (Amer. Chem. J. 36. 600—4. Desbr. [9/7.] 1906. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

J. Bishop Tingle u. F. C. Blanck, *Die Nitrierung von Anilin und gewisser Derivate desselben*. I. Anilin kann bei den gebräuchlichen Versuchsbedingungen nicht direkt nitriert werden, da es durch HNO_3 in teerige oder verkohlte Masse übergeführt wird. Als Ursache für dieses Verhalten des Anilins wird gewöhnlich angenommen, daß HNO_3 die NH_2 -Gruppe leichter angreift, als den Benzolkern. Diese Annahme entbehrt noch der experimentellen Begründung. Vf. haben deshalb von neuem Verss. zur direkten Nitrierung des Anilins ausgeführt. Gleichzeitig beabsichtigen Vf., systematisch den Einfluß zu untersuchen, den die Substitution eines oder beider H-Atome der NH_2 -Gruppe und der Zusatz verschiedener Säuren zur HNO_3 auf den Verlauf der Nitrierung ausübt. Über die bisher erhaltenen Resultate machen Vf. die folgenden vorläufigen Mitteilungen.

Nitrierung von Anilin. Unter wechselnden Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Temperatur genügend niedrig zu erhalten, um die B. teeriger oder verkohlter Prodd. zu verhindern. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Säure dem Anilin zugefügt wird oder umgekehrt. Durch eine Reihe von Verss. wurde sodann festgestellt, bei welcher Konzentration der Säure die B. von Anilinnitrat aufhört, u. die Nitrierung oder Verkohlung beginnt. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von 50,71—75,33%ig. HNO_3 immer zunächst eine rosafarbige, feste Substanz gebildet wird, die bei 0° beständig ist. Durch Zusatz von etwas W. oder einigen Tropfen Anilin wird die Färbung wieder zum Verschwinden gebracht, durch weiteren Säuresatz aber verstärkt oder wiederhergestellt. Bei Überschuß an Säure wird die rosafarbige M. je nach der Konzentration der Säure schneller oder langsamer dunkler, dann schwarz. Allmählich verkohlt sie und erglüht sogar zuweilen. Bei Anwendung von mehr als 75,33%ig. HNO_3 erfolgt die Verkohlung auch bei beträchtlichem Anilinüberschuß sehr schnell.

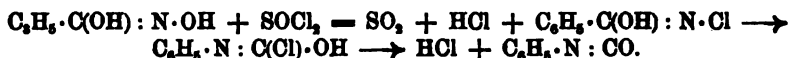
Nitrierung von in der Aminogruppe substituierten Anilinen. Zu den Verss. wurde 80%ig. HNO_3 (D. 1,46) und Gemische derselben mit Eg., wasserfreier Oxalsäure, Trichloressigsäure und konz. H_2SO_4 (D. 1,83) verwendet, meist im Verhältnis 1,25 Mol. HNO_3 : 4 Mol. der anderen Säure. Soweit als möglich, wurde die B. von Di- und Polynitroderivaten zu vermeiden gesucht. — *Formanilid* gibt bei direkter Nitrierung p-Nitroformanilid (Amer. Chem. J. 8. 346). Bei Ggw. von

H_2SO_4 erhielten Vff. *m-Nitroformanilid*. — Acetanilid liefert bei direkter Nitrierung ein Gemisch des o- u. p-Derivates. Bei Ggw. von Eg. erfolgte unter den gewählten Versuchsbedingungen überhaupt keine Nitrierung. Mit Oxalsäure wurde in guter Ausbeute *p-Nitroacetanilid* erhalten. Zu dem gleichen Resultate führte die Verwendung von Trichloressigsäure. (Diese wurde mit dem Acetanilid verrieben u. das Gemisch der HNO_3 zugefügt.) H_2SO_4 gab *m-Nitroacetanilid*. COLLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 261) erhielt sowohl bei Ggw. vom Eg., als auch bei Ggw. von H_2SO_4 Gemische des o- u. p-Derivates. — Benzoylanilid bildet bei direkter Nitrierung ein Gemisch des o-, m- u. p-Derivates (LIEBIGS Ann. 208. 292). Vff. erhielten bei Ggw. von H_2SO_4 nur *p-Nitrobenzoylanilid*, bei Ggw. von Eg. *m-Nitrobenzoylanilid* praktisch ohne Beimengung. — Methylanilin gibt bei Ggw. von Eg. kein positives Resultat, H_2SO_4 veranlaßt die B. des m-Nitroderivates (C. 1901. I. 105). — Äthylanilin verhält sich bei Ggw. von Eg. wie die Methylverb., bei Ggw. von H_2SO_4 wird ein Gemisch des m- u. p-Nitroderivates gebildet (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 546). — Dimethylanilin gibt bei Ggw. von Eg. das p-Derivat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 761), während H_2SO_4 die B. des m-Derivates veranlaßt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 198). — Diäthylanilin läßt sich bei Ggw. von Eg. nicht nitrieren, H_2SO_4 bildet hauptsächlich das m-Derivat, neben etwas p-Derivat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 199).

Aus den Resultaten der Vff. ergibt sich, daß die Stellung, in welche die Nitrogruppe eintritt, sowohl durch die neben der HNO_3 vorhandene Säure, als auch durch die N-Substituenten entschieden beeinflusst wird. (Amer. Chem. J. 36. 605—10. Desbr. [Juni] 1906. JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

R. Marquis, Beitrag zur Kenntnis der Hydroxamsäuren. Nach THIELE und PICKARD (LIEBIGS Ann. 309. 189; C. 99. II. 909) bildet sich bei der Zers. der Alkalisalze der Dihydroxamsäuren durch W. intermediär ein Isocyanat. Um die B. von Isocyanat sicherzustellen, hat Vff. Hydroxamsäuren mittels Thionylchlorid der BECKMANNschen Umlagerung unterworfen. Hierbei erhielt er aus *Benzhydroxamsäure* in der Tat Phenylisocyanat, wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:



In Wirklichkeit reagieren Benzhydroxamsäure u. Thionylchlorid bei Abwesenheit eines Lösungsmittels in der Kälte gar nicht aufeinander, in der Wärme dagegen explosionsartig. Bei Ggw. von Ä. bildet sich in gelinder Wärme eine sehr wenig beständige Molekularverb., weiße Krystallm., F. unterhalb 100° , l. in Ä. und Bal., die sich bei Wasserbadtemperatur ebenfalls explosionsartig zers. In Ggw. von sd. Bal. verläuft die B. von *Phenylisocyanat* dagegen in ruhiger Weise. — *p-Tolylphenylharnstoff* schmilzt auf dem MAQUENNESchen Block bei 218° , erstarrt dann wieder, um sich bei 221° von neuem zu verflüssigen.

Salicylhydroxamsäure, F. $179\text{—}180^\circ$ unter Zers. (MAQUENNEScher Block), liefert unter dem Einfluß von Thionylchlorid *Oxycarbani*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<N>C}\cdot\text{OH}$, F. 138° ; *Benzosat*, F. 173° ; *Acetat*, F. 91° .

Ein Kondensationsprod. von Phenylisocyanat u. Benzhydroxamsäure bildet sich bei der Einw. von Thionylchlorid auf die letztere S. nicht. Erhalten wird die *Phenylcarbamylobenzhydroxamsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, feine Nadeln aus A., die sich bald in klare Krystallkörner umwandeln, F. $209\text{—}210^\circ$ unter Zers., aus den Komponenten in Ggw. von Pyridin. In analoger Weise entsteht die *Phenylcarbamylsalicylhydroxamsäure*, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, flache

Nadeln aus A. + Bal., F. 181° unter Zers., färben sich am Licht rasch intensiv rot. Das Alkalisalz dieser S. zersetzt sich beim Kochen der wss. Lsg. in Anilin und Oxy-carbanil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1163—65. [24/12.* 1906].)

DÖSTERBEHN.

Frédéric Reverdin, Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoylamino-phenols und des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylamino-phenols. (Mit L. Cuisinier.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1256—61. 20/12. 1906. — C. 1907. I. 104.)

SCHMIDT.

Arthur Michael und Arthur B. Lamb, Die Isomerie der Äthylcumar- und der Äthylcumarinsäure. Vff. erörtern zunächst die Gründe, die sie dazu veranlassen, die Frage, ob die Isomerie der Cumar- u. Cumarinsäure eine räumliche oder eine strukturelle ist, noch nicht als entschieden zu betrachten. Auch die Verss. von BORSCHÉ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 346; C. 1904. I. 661) halten Vff. nicht als einen Beweis dafür, daß die beiden Säuren stereoisomere Formen der o-Oxyphenylacrylsäure sind. Wenn auch neutrale Phenylester mit Diazobenzolchlorid keine Additionsprod. bilden können, so wäre es doch möglich, daß eine basische Verb., wie Natriumcumarinat (als cyclisches Anhydrid einer „Ortho“-Form der o-Oxyphenylacrylsäure) ein derartiges Additionsprod. liefert. Es würden dann dieselben Bedingungen für die Zers. u. Umlagerung des Additionsprod. gegeben sein, wie bei Anwendung eines Phenolats. Ist es demnach noch nicht sicher, ob Cumar- und Cumarinsäure räumlich isomere Oxyzimtsäuren sind, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, daß räumliche Modifikationen der Oxyzimtsäuren existenzfähig sind. Vff. haben deshalb Verss. ausgeführt, um aus Äthylcumarinsäure nach der von LIEBERMANN und SCHOLZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 950; C. 92. I. 708) bei der Umwandlung der Zimtsäure in Allozimtsäure angewandten Methode (Überführung in Phenylpropioisäure, Addition von HBr und Reduktion der entstandenen Bromzimtsäure) eine isomere Säure zu gewinnen. Bei diesen Verss. wurde eine S. erhalten, die sich als identisch mit der Äthylcumarinsäure erwies. Daraus ist zu entnehmen, daß diese beiden Säuren in gleichen Beziehungen zueinander stehen, wie die stereoisomeren Zimtsäuren. Gleichzeitig wurde auch die Frage geprüft, ob bei der Reduktion der o-Äthoxy-β-bromallonzimtsäure eine der Isozimtsäure entsprechende S. gebildet wird. Es war nicht möglich, irgend ein Anzeichen für die B. einer solchen S. aufzufinden.

Darst. von Äthylcumarin- und Äthylcumarsäure. Nach den Angaben von EBERT (LIEBIGS Ann. 216. 142) entsteht Äthylcumarinsäure (F. 103°), wenn 1 Mol. Cumarin in einer absolut-alkoh. Lsg. von 2 Mol. NaOC₂H₅ gelöst, mit 1 Mol. C₂H₅J versetzt und das Gemisch 3 Stdn. lang digeriert wird. Vff. erhielten auf diese Weise stets Äthylcumarsäure (F. 133°), während Äthylcumarinsäure gebildet wird, wenn 96%ig. A. verwendet wird. Vff. führen diesen Widerspruch darauf zurück, daß der von EBERT verwendete A. nicht vollkommen absolut war. Durch einfache Verwendung von absolutem oder 96%ig. A. hat man es in der Hand, entweder die hochschmelzende Äthylcumarsäure oder die niedriger schm. Äthylcumarinsäure, jede in sehr guter Ausbeute zu erhalten. — In gleicher Weise, wie die S., entsteht aus Cumarin, Natriumäthylat u. Jodmethyl Äthylcumarsäure-äthylester, wenn 2 Mol. C₂H₅J angewendet werden. Der so dargestellte Ester enthält immer Anteile des niedriger sd. Isomeren. Zur Darst. vollkommen reinen Esters (Kp₁₁, 176—176,5°, Kp₁₁, 173—174°) wird das Rohprod. durch Kochen mit konz. alkoh. KOH verseift, die S. durch halbstdg. Kochen mit verd. wss. HCl vollkommen in die hochschmelzende S. übergeführt u. diese durch 7—8-stdg. Digerieren mit absol. A. und einer geringen Menge H₂SO₄ verestert. — PERKIN (J. Chem. Soc. London 39. 409) erhielt bei der Einw. von Brom auf Methylcumar- u. Methylcumarinsäure verschiedene Dibromide. EBERT (l. c.) fand dagegen, daß die isomeren Äthyl-derivate

dasselbe Dibromid liefern, und konnte auch bei Wiederholung der PERKINSchen Vers. mit den Methylsäuren keine Unterschiede in den Dibromiden auffinden. Vff. erhielten gleichfalls aus Äthylcumar- und Äthylcumarinsäure bei Einw. von Brom in CS₂-Lsg. das gleiche Dibromid (F. 156°). Dieses Dibromid ist schon von CLAUS (LIEBIGS Ann. 269. 1; C. 92. I. 931) durch Kochen mit konz. KOH in *o*-Äthoxyphenylpropionsäure übergeführt worden. Den Vffn. gelang es nicht, auf diese Weise eine bromfreie S. zu erhalten. Auch durch wiederholtes Umkrystallisieren konnte nicht alles Brom entfernt werden. Zur Beseitigung der letzten Spuren Brom muß die S. in das Ca-Salz übergeführt und dieses mit 50–60% ig. A. digeriert werden. Das Salz wird dann in die S. zurückverwandelt und diese aus 30% ig. Essigsäure umkrystallisiert, F. 115,5–116°. — Durch Zusatz von 9,8 g *o*-Äthoxyphenylpropionsäure zu 85 g rauch., durch Eiswasser gekühlter HBr wurde Äthylbromcumarsäure, C₁₁H₁₁O₃Br, erhalten. Das Gemisch wird über Nacht stehen gelassen, filtriert und der Nd. mit Eiswasser gewaschen. F. 120° (aus Essigsäure oder CCl₄), ll. in A., Ä., Eg., h. CCl₄, wl. in W. Aus dem Filtrate von der rohen Äthylbromcumarsäure wurde nach mehrtägigem Stehen und Verd. mit W. in geringer Menge eine Säure C₁₀H₁₁O₃ erhalten. Nadeln (aus Aceton), F. 211–212,5°, ll. in A., Eg., Aceton, wl. in CS₂, CCl₄, Chlf., Bzl., Lg., W. — MICHAEL u. WHITEHORNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3648; C. 1901. II. 1307) haben eine Methode zur Trennung der drei isomeren Zimtsäuren angegeben, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Ba-Salze beruht. Mit den Ba-Salzen der Äthylcumar-, Äthylcumarin- u. Äthylmellilotsäure (dargestellt durch Reduktion von Äthylcumarsäure mittels Natriumamalgam) ausgeführte Löslichkeitsverss. ergaben, daß auch die Ba-Salze dieser 3 Säuren sich durch abwechselnde Behandlung mit W. u. A. trennen lassen. Äthylcumarinsäures Ba ist in W. ll. und sehr wl. in Äthylalkohol, Äthylcumarsäures Ba ist in W. bedeutend schwerer l. als das Ba-Salz der isomeren S., in A. aber bedeutend leichter. Äthylmellilotsäures Ba ist in W. etwas schwerer l. als Äthylcumarinsäures Ba, in A. aber bedeutend leichter. Mit Hilfe dieser Methode wurden die bei der Reduktion von Äthyl-β-bromcumarsäure mit Zinkstaub und A. erhaltenen Säuren getrennt. Bei 4 Reduktionsverss. wurde Äthylcumarinsäure in Ausbeuten von 80–90% erhalten. Diese S. bildet demnach das Hauptprod. der Rk. — Werden Äthylcumarin-, Äthylcumar- u. Äthylmellilotsäure der Wirkung überschüssiger Bromdämpfe ausgesetzt, so bilden die beiden ungesättigten Säuren trockne, pulverförmige Additionsprodd., die wahrscheinlich Gemische der Tri- u. Tetrabromadditionsprodd. sind und beim Stehen über NaOH nach Entfernung des überschüssigen Broms nicht mehr an Gewicht verlieren. Äthylmellilotsäure nimmt gleichfalls ca. 4 Atome Brom auf, bildet aber eine dicke Fl., welche über NaOH ständig an Gewicht verliert. Aus dem aus der Äthylcumarsäure erhaltenen Prod. wurde eine S. von der Zus. C₉H₇BrOC₂H₅·C₉H₇BrCO₂H isoliert. Sie stellt demnach die α,β-Dibrom-β-dibromäthoxyphenylpropionsäure dar. Dünne, rhombische Platten (aus Toluol + Lg.), F. 183–184° unter geringer Zers., sl. in Aceton, A., Ä., CS₂, ll. in h. Bzl., Chlf., l. in h. Lg. — Wird eine Lsg. von reiner Äthylcumarinsäure in Chlf. mit 4 Atomen Brom in Chlf. versetzt und das Gemisch mehrere Tage lang im Dunkeln stehen gelassen, so entweichen große Mengen HBr, die Lsg. wird schließlich farblos, u. es scheiden sich in beträchtlicher Menge weiße Krystalle aus, welche die α,β-Dibrom-β-bromäthoxyphenylpropionsäure, C₉H₇BrOC₂H₅·C₉H₇BrCO₂H, darstellen. Nadeln (aus Aceton + Lg.), F. 182–183°, sl. in Aceton, A., l. in sd. Toluol, wl. in Chlf., CCl₄, Lg. — Aus einer in gleicher Weise mit Brom versetzten Lsg. der Äthylcumarsäure scheiden sich keine Krystalle ab. Beim Verdunsten der Chlf.-Lsg. hinterbleibt ein gummöser Rückstand, der nicht umkrystallisiert werden konnte, da er sich aus allen Lösungsmitteln in gummöser Form abscheidet. Durch Kochen mit alkoh. NaOH wird dieser gummöse Rückstand in *o*-Äthoxybromphenylpropionsäure, C₉H₇BrOC₂H₅·C₉CO₂H, über-

geführt. Nadeln (aus Toluol), F. 134—136°, ll. in Acetom, A., Chlf., CS_2 , CCl_4 , Toluol, wl. in Lg., W. Die B. dieser Monobromsäure zeigt, daß ein Br-Atom in den Benzolkern eingetreten ist, u. daß der gummöse Rückstand hauptsächlich aus einem Tribromderivat der Äthylcumarinsäure (oder o-Äthoxybromphenyldibrompropionsäure) bestanden haben muß. Es ist bemerkenswert, daß die Eigenschaften dieser Säure so merklich von denen der o-Äthoxybromphenyldibrompropionsäure aus Äthylcumarinsäure verschieden sind, obgleich die Möglichkeit von Stereoisomerie durch Aufhebung der doppelten Bindung ausgeschlossen ist. — Durch Zusatz einer Lsg. von trockener Äthylcumarinsäure zu einer Lsg. der ber. Menge Chlor in CCl_4 wurde Dichloräthoxyphenylpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{H}$, dargestellt. Krystalle (aus Lg.), F. 130—131°, ll. in A., Chlf., h. CCl_4 , l. in Lg., CS_2 . — Durch Kochen mit konz. wss. NaOH, leichter durch eine Lsg. von NaOC_2H_5 in absol. A., wird Cumarin in das Na-Salz der Cumarinsäure übergeführt, die ihrerseits nur schwer in Cumarin zurückverwandelt werden kann. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß Cumarin das Lacton einer Allocumarinsäure darstellt. Unterwirft man Äthylcumarinsäure der gleichen Behandlung, so bleibt sie unverändert, dagegen wird sie durch Kochen mit verd. Mineralsäuren, analog wie Methylcumarinsäure (PERKIN, J. Chem. Soc. London 39. 410) in Äthylcumarinsäure übergeführt, während Cumarin bei gleicher Behandlung vollkommen unverändert bleibt. Durch Jod in CS_2 wird Äthylcumarinsäure, analog wie Alloximsäure in Zimtsäure (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2512), vollkommen in Äthylcumarinsäure umgewandelt, während Cumarin bei $2\frac{1}{2}$ -stdg. Digerieren mit einer solchen Jodlsg. unverändert bleibt. Es ist auch bemerkenswert, daß Cumarin durch Kochen mit einer konz. Lsg. von NaOC_2H_5 in absolutem A. schnell in das o-Cumarinat umgewandelt, durch eine Lsg. des Alkoholats in 96%ig. A. dagegen kaum angegriffen wird. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der bei der Darst. der Äthylcumarinsäure gemachten Beobachtung und könnte die von MILLER und KINKELIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1114) bei der Umwandlung des Cumarins in Cumarinsäure beobachtete Schwierigkeit erklären. (Amer. Chem. J. 36. 552—80. Dez. 1906.) ALEX.

A. Berg, *Über das Molekulargewicht des Elaterins*. (Vgl. Vf., Bull. Soc. Chim. Paris [3] 36. 435; C. 1906. II. 610, u. J. POLLAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3380; C. 1906. II. 1765.) Vf. hat bei der wiederholten Spaltung des Elaterins mittels alkoh. Kalilauge nie mehr als 12% Essigsäure gefunden — die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ verlangt 17,24%, die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, 12,34%, Essigsäure —, was ihn veranlaßt, seine i. c. ausgesprochenen Schlußfolgerungen bezüglich der Formel des Elaterins POLLAK gegenüber aufrecht zu erhalten. Weiter ergab die Analyse des Na-, Cd- und Cu-Salzes der *Elaterinsäure* für diese S. das mittlere Mol.-Gew. 447. Da die Elaterinsäure aber ein Spaltungsprod. des Elaterins ist, so muß das Mol.-Gew. des letzteren höher als 447 sein, was wiederum zugunsten der vom Vf. aufgestellten Formel spricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1161—63. [24/12.* 1906.] DÜSTERBEHN.

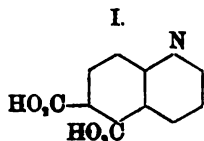
E. Wedekind, *Beiträge zur Kenntnis des Santonins*. (Studien in der Santoninreihe. 9. Mitteilung.) (Vgl. WEDEKIND und KOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 421. 429. 1845; C. 1905. I. 745. 746; II. 48.) Das ferrocyanwasserstoffsäure Santonin, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{H}_4\text{FeCy}_6$, bildet farblose Krystalle, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schm., und beim Aufbewahren sich himmelblau bis blaugrün färben. Das ferrocyanwasserstoffsäure Santonin, gelbgrüner Nd., besteht ebenfalls aus 1 Mol. S. und 1 Mol. Base, doch scheint noch ein anders zusammengesetztes Salz zu existieren. Das kobaltcyanwasserstoffsäure Salz ist deutlich krystallinisch, entsteht aber immer in schlechter Ausbeute. — Die Verss. zur Darst. einer *Santoninensäure* durch Einw. eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 oder von Schwefel-

säurechlorhydrin auf Santonin führten nicht zum Ziel, dagegen gelang es, durch 3–4-stündiges Erhitzen von Monochlorsantonin mit der gleichen Gewichtsmenge neutralen Natriumsulfits in wss. Lsg. auf 140–150° das santoninsulfosaure Na, $C_{14}H_9O_5SO_3Na$, in Form eines farblosen, hygroskopischen, nicht völlig NaCl-freien Pulvers, $[\alpha]_D^{20} = -10,25^\circ$ (in wss. Lsg.), zu erhalten. Diese Santoninsulfosäure ist nach W. STRAUB eine völlig harmlose Substanz.

Die FRANCESCONI'sche *Santoninsäureformel* enthält nach Ansicht des Vf. noch manche Unklarheiten. Zunächst ist Vf. mit der Parabindung nicht einverstanden. Ferner dürfte in dem sogenannten *Dioxim* dieser S. das zweite N-Atom kaum in der Form einer echten Oximinogruppe gebunden sein, da sich das Dioxim bei der Behandlung mit Mineralsäuren nicht in die Santonsäure zurückverwandeln läßt. Versetzt man 20 g Santonin, gel. in der berechneten Menge Kalilauge, allmählich (innerhalb 4 Tagen) mit 140 g Hydroxylaminchlorhydrat, so bildet sich ein wenig beständiger, in A. und Ä. ll., in Lg. swl. Körper vom F. 92–96°, der ebenfalls 2 N-Gruppen enthält und bei der Behandlung mit Mineralsäuren harzige, N-haltige Prodd., aber kein Santonin liefert. Wahrscheinlich hat sich das zweite Hydroxylaminmolekül an eine vorhandene oder während der Rk. gebildete Doppelbindung angelagert. Schließlich liefert die Santonsäure bei der Behandlung mit konz. 60° w. HCl entgegen den Angaben von FRANCESCONI erhebliche Mengen von *Desmotroposantonin*. Die Umlagerung des Santonins in Santonsäure kann also unter bestimmten Bedingungen rückgängig gemacht werden. — Das *Chlorsantonin* zeigt nach W. STRAUB die gleiche spezifische Wrkg. gegen Spulwürmer, wie das Santonin selbst. (Arch. der Pharm. 244. 623–39. 22/12. 1906. Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Über das Rotlerin*. Bezugnehmend auf die Mitteilungen von H. TELLE (S. 48) weist Vf. darauf hin, daß er bereits am 17/9. 1906 auf der Naturforscherversammlung in Stuttgart einen Vortrag über Rotlerin gehalten und über die von HERMANN im Berliner Pharm. Inst. erhaltenen Resultate berichtet habe. Vf. nimmt daher für HERMANN das Recht in Anspruch, die noch nicht völlig abgeschlossene Arbeit über das Rotlerin zu beendigen. (Arch. der Pharm. 244. 640. 22/12. [5/11.] 1906. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Hans Mepner, *Über Nitroderivate des β -Naphthochinolins*. Wie bei α -Naphthochinolin (HAID, Monatshefte f. Chemie 27. 315; C. 1906. II. 612) erfolgt auch bei der β -Verb. die Nitrierung in dem vom N entfernten Benzolkern, da durch Oxydation des aus der Dinitroverb. erhältlichen Diamins 5,6-Chinolindicarbonsäure (= I.) entsteht. Die Stellung der Nitrogruppen im Kern ist noch nicht ermittelt.



Experimenteller Teil. Zur Darst. von β -Naphthochinolin (cf. KNÜPPEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 708; C. 96. I. 967) erhitzt man 100 g β -Naphthylamin, 215 g Glycerin, 100 g Arsensäure und 200 g konz. H_2SO_4 4 bis 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Sandbad. — Durch längeres Stehen mit k. konz. HNO_3 erhält man *Nitro- β -naphthochinolin*, $C_{14}H_9(NO_2)N$; Nadeln, F. 173°. — *Dinitro- β -naphthochinolin*, $C_{14}H_7(NO_2)_2N$, entsteht durch 12–15-stünd. Erhitzen von β -Naphthochinolin mit konz. $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ auf dem Wasserbad; mkr. Nadeln, F. 249°; wl. in verd. A., Chlf., Ä., Bal.; wl. in verd. Säuren, fast unl. in verd. Alkalien, ll. in w. konz. Säuren. — $C_{14}H_7(NO_2)_2N \cdot HCl$: lichtgelbe Nadeln (aus verd. HCl), F. 249° unter HCl-Abspaltung; wird durch W. oder Alkalien zers. — Mit $SnCl_2$ und HCl entsteht aus der Dinitroverb. das Zinndoppelsalz des *Diamino- β -naphthochinolins*. Die freie Base, $C_{14}H_7(NH_2)_2N$, bildet schwefelgelbe, blätterige Prismen (aus verd.

A.), F. 249°; swl. in A. und Ä.; ll. in verd. HCl und w. konz. H_2SO_4 , weniger l. in konz. HCl, swl. in verd. H_2SO_4 und verd. Alkalien. — $\text{C}_{11}\text{H}_7(\text{NH}_2)_2\text{N} \cdot 2\text{HCl}$: seidenglänzende, dunkelrote Nadeln, ll. in W., wl. in A. u. Ä.; verkohlt über 300°, ohne zu schm. — $\text{C}_{11}\text{H}_7(\text{NH}_2)_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$: mkr. Krystalle (aus W.), swl. in k. W. und verd. H_2SO_4 , sl. in konz. H_2SO_4 . — $\text{C}_{11}\text{H}_7(\text{NH}_2)_2\text{N} \cdot 2\text{HNO}_3$: rotgelbe Nadeln, zers. sich bei ca. 200°. — $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{SnCl}_2$: ziegelrote, prismatische Nadeln (aus verd. HCl), ll. in w. W. und w. verd. HCl, fast unl. in k. konz. HCl; zers. sich mit sd. Wasser.

5,6-Chinolindicarbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$, entsteht aus Diamino- β -naphthochinolin mit wss. KMnO_4 oder Chromsäure in schwefelsaurer Lsg.; farblose, rhomboedrische, schwach sauer schmeckende Blättchen (aus verd. HCl oder HNO_3), sintert bei 233°, F. 238–241° unter Gasentw. und Sublimatbildung; wl. in W., A. und Ä.; ll. in verd. Alkalien und starken Säuren. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, auch konz. HNO_3 . Beim Erhitzen mit Kalk entsteht wahrscheinlich eine Chinolinmonocarbonäure. Mit BaCl_2 - oder CaSO_4 -Lsg. entstehen nach mehrtägigem Stehen farblose Nadeln, mit FeSO_4 eine schmutziggüne Trübung, mit FeCl_3 ein brauner, flockiger, beim Erwärmen l. Nd., mit AgNO_3 ein weißer, flockiger, durch längeres Stehen in mkr. rhombische Krystalle übergehender Nd., mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ nach mehrtägigem Stehen rosafarbene Nadeln. — $\text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: mkr., gelblichweiße Prismen. — $\text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$: lichtgrüne Flocken, nach längerem Stehen in der Wärme mkr. hexagonale Blättchen; wird bei 260° schwarzbraun. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{HCl}$: stark lichtbrechende, farblose Prismen (aus konz. HCl), wird durch W. leicht zers. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{HNO}_3$: farblose, prismatische Nadeln (aus HNO_3), zersetzt sich bei 208–210°; durch W. zers. — $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2]_2 \cdot \text{PtCl}_2\text{H}_2$: bräunlichgelbe, prismatische Nadeln, wird bei 240° schmutzig-weiß. (Monatshefte f. Chemie 27. 1045–68. 30/11. [12/7.*] 1906. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

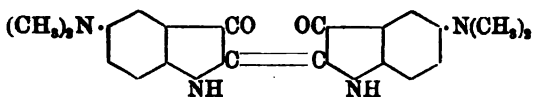
BLOCH.

Hans Aron und Franz Müller, Über die Lichtabsorption des Blutfarbstoffes. Erwiderung an R. v. ZEYNECK. Entgegen der Vermutung von v. ZEYNECK (s. BARDACHZI S. 170) weisen Vf. nach, daß ein Fehler in der Eichung ihres Spektrophotometers [vergl. Arch. f. Anat. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1906. Suppl. 109; C. 1906. II. 1868] nicht vorliegen kann. Die Differenzen zwischen HUFNER, v. ZEYNECK und den Vf. liegen nicht in den Messungen, sondern in der Beurteilung und Deutung der Resultate. Es handelt sich um die Frage, ob man berechtigt ist, aus einer größeren Zahl von Einzelresultaten an frischem Blut die unter eine bestimmte Grenze heruntergehenden Werte unter der Annahme der Zersetzung des Blutfarbstoffes ohne weiteres wegzulassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 443–44. 26/1. 1907. [22/12. 1906].)

RONA.

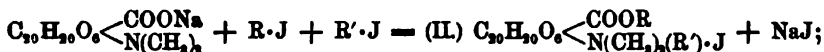
Martin Freund u. Adolf Wirsing, Zur Kenntnis des p-Dimethylaminoindigos. Das Nitril des p-Dimethylaminophenylglycins, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von p-Dimethylphenylendiamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, mit 11%ig. Blausäure und 35%ig. Formaldehydlsg. im Rohr auf 100°; Nadeln; F. 80–81°; ll. in den meisten organischen Solvensien, unl. in W. — Wird von wss. KOH bei 40 Min. langem Kochen zu p-Dimethylaminophenylglycin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, verseift, deren K-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{K}$, aus verd. KOH + A. in Schüppchen kristallisiert. Diese zers. sich gegen 280°, sind aber erst bei 308° völlig geschm.; aus ihrer konz. wss. Lsg. scheidet die berechnete Menge starker Essigsäure die freie Aminosäure aus, die in W. und A. sl. ist und bei 182–183° schm. — Bringt man 5 Tle. Natriumamid im Nickeltiegel zum Schmelzen, entfernt dann die Flamme und trägt 3 Tle. des trocknen K-Salzes ein, so erhält man nach kurzem Durch-

rühren, Eintragen des Prod. in W. u. Einblasen von Luft in das Filtrat den *Di-dimethylaminoindigo* der nebenstehenden Formel in grünen Flocken. Die Ausbeute ist nur gering, der Farbstoff aber direkt analysenrein. Er zeigt keinen F

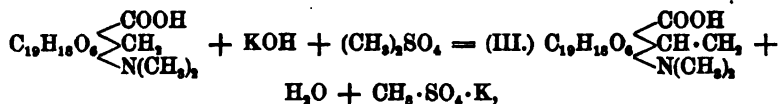


und läßt sich auch im Vakuum nicht sublimieren; in A. ist er mit braungrünlicher Farbe wl., besser (mit schmutzig grüner Farbe) in Amylalkohol und Toluol; mit schön grüner Farbe sl. in Chlf., Aceton, Bal., Nitrobenzol und Essigester; Lsg. in verd. SS. und auch in konz. H_2SO_4 blau; die essigsäure Lsg. färbt Wolle hellgrün, aus salz- oder schwefelsaurem Bade zieht der Farbstoff nicht auf; die mit Na-Hydrosulfit hergestellte Küpe gibt auf Wolle eine grüne Farbe. Mit ZnCl_2 erhält man wl. violette Nadelchen, auch mit HgCl_2 u. PtCl_4 bilden sich wl. Doppelsalze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 204–6. 26/1. 1907. [20/12. 1906.] Frankfurt. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) STELZNER.

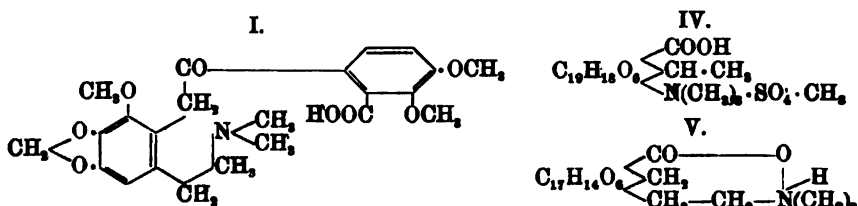
Martin Freund, *Untersuchungen über das Narcein*. (III. Mitteilung.) Dem im Opium vorkommenden *Narcein*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{N}$, haben FREUND und FRANKFORTER (LIEBIGS Ann. 277. 20; C. 93. II. 925) die Formel I. zugesprochen. — Das freie Alkaloid nimmt an der Dimethylaminogruppe leicht 1 Mol. Alkylhalogenid auf, während sich die Carboxylgruppe durch Behandeln mit Alkoholen + Säuren verestern läßt. Die Einw. der Alkyljodide auf das in Äther suspendierte Na-Salz verläuft nach dem Schema:



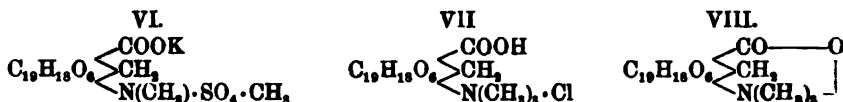
dagegen trifft die Annahme von FREUND und FRANKFORTER, daß bei der Umsetzung des Narceinalkalis mit Alkyljodiden in verschiedenen Alkoholen auch letztere an der Rk. teilnehmen, nicht zu; gemäß den Angaben von TAMBACH und JÄGER (LIEBIGS Ann. 349. 185; C. 1906. II. 1340) gewinnt man aus Narceinnatrium + CH_3J in Methyl- oder Äthylalkohol das gleiche Prod. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}(\text{CH}_3)\text{NO}_6$, CH_3J vom F. 208–209° und mit Äthyljodid in beiden Alkoholen den Körper $\text{C}_{30}\text{H}_{30}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_6$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; die von FREUND u. FRANKFORTER aus Narceinnatrium + CH_3J in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ erhaltene und $\text{C}_{30}\text{H}_{30}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_6$, CH_3J formulierte Verb. vom F. 203° war nichts anderes als das bei 208–209° schm. Dimethylderivat in unreiner Form. — FREUND und FRANKFORTER haben die so entstehenden Derivate seinerzeit als *Halogenalkylate der Narceinester* aufgefaßt, während TAMBACH und JÄGER annehmen, daß *Halogenalkylate von Alkylnarceinen* vorliegen, da die Methylengruppe des Narceins, welches ja ein substituiertes Phenylbenzylketon sei, ebenso wie der CH_2 -Rest in diesem einfacher gebauten Keton alkylierbar sein müsse. — Sie glauben deshalb, daß bei der Einw. molekularer Mengen (Normal-)Alkali u. Dimethylsulfat auf das Alkaloid sich zunächst ein Alkylnarcein (III.) bildet:



welches sich dann mit einem zweiten Mol. des Alkylierungsmittels zu einem quartären Ammoniumsalz (IV.) vereinigt. — In Wirklichkeit fehlt aber der Methylengruppe des Alkaloids die ihr zugeschriebene stark saure Natur, und es ist die im freien Narcein vielleicht durch das Carboxyl im Sinne der Formel V. neutralisierte Dimethylaminogruppe, die in erster Linie mit dem Alkylierungsmittel reagiert, wobei



unter Aufspaltung des Betainringes ein Additionsprod. VI. entsteht, das im Wasser gel. bleibt, während sich beim Übersättigen mit HCl das quartäre Chlorid VII. ausscheidet. Der sich aus letzterem auf Zusatz von Alkali bildende, von TAMBACH u. JÄGER als „Methylnarcein“ angesprochene Körper dürfte das Betain VIII. sein,

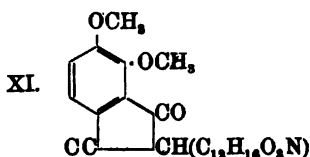


dem dann das Na-Salz IX. zugehören würde. Dann wenn die „Alkylarceine“ die ihnen zugeschriebene Formel besäßen, so sollten sie gegen Alkali ebenso beständig sein, wie das Narcein selbst; in Wirklichkeit werden sie aber von sd. Alkali leicht unter Entw. von tertiären Aminen und B. von *Narceonsäure* (X.) gespalten; da



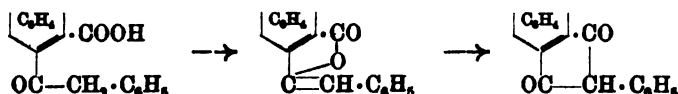
auch die „*Narceiniumsalse*“ von TAMBACH und JÄGER unter der Einw. von sd. Alkali dieselbe S., nicht aber in der Methylengruppe alkylierte Narceonsäuren, liefern, so muß in ihnen das Alkyl in der Carboxylgruppe stehen, die Methylengruppe aber noch als solche vorhanden sein. Eine Alkylierung des Methylengruppes tritt demnach weder ein, wenn man zuerst Halogenalkyl an den Stickstoff addiert und dann verestert, noch wenn man dasselbe Radikal gleichzeitig in die Carboxyl- und in die Dimethylaminogruppe einführt.

TAMBACH u. JÄGER haben geglaubt, die leichte Beweglichkeit eines H-Atoms der Methylengruppe im Narcein auch aus ihrer Beobachtung folgern zu müssen, daß dieses Alkaloid mit POCl_3 leicht 1 Mol. H_2O abgespalten unter B. einer von ihnen *Aponarcein* genannten und als Indandionderivat XI. formulierten Base; da dieses Aponarcein jedoch mit Alkali das Narcein regeneriert, so stellt es in Wirklichkeit ein Lacton XII. dar, dessen B. dem Übergang des von FREUND und MICHAELIS



(LIEBIGs Ann. 286. 248; C. 95. II. 303) als Methylnarkotimid bezeichneten Amide des Narceins in das Imid entspricht; auch diesem Imid ist wie dem Aponarcein eine gelbliche Farbe eigen, die sich in den Salzen dieser Körper zu einem intensiven Gelb vertieft. — Die Richtigkeit der Formel XII. für das Aponarcein konnte auch indirekt auf dem Wege der Umwandlung in das isomere Indandionderivat XI. u. die Synthese des letzteren aus dem Narcein erwiesen werden. — Da dieses Alkaloid nach der Formel des Vfs. als eine substituierte Desoxybenzoin-o-carbon-

säure aufzufassen ist, u. da GABRIEL gezeigt hat, daß sich diese S. in Form ihrer Ester (vgl. auch EIBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2202; C. 1906. II. 528) mittels Natriummethylat in Benzylidenphthalid und weiterhin in Phenylindandion überführen läßt:

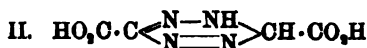


so war zu erwarten, daß der Narceinester mit NaOCH_3 das substituierte Phenylindandion XI. liefern würde. Ferner war voraussesehen, daß auch das „Aponarcein“, welches ja hierbei die Rolle des dem Benzalphenthalid analogen lactonartigen Zwischenprod. spielt, unter den gleichen Bedingungen ebenfalls in das Indandion XI. übergehen würde. Beide Annahmen haben sich als zutreffend erwiesen; gleichzeitig ist hierdurch für das Aponarcein die Konstitution des Lactons XII. sichergestellt. Im Sinne dieser Formel wird es in Zukunft richtiger als *Lactonarcein* zu bezeichnen sein, während für den Körper XI. der Name *Narcindonin* passend erscheint. Die Alkylnarceine von TAMBACH und JÄGER wird man hinfür, ihrer wahren Konstitution gemäß, als quartäre Verbb. zu benennen haben.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Narceinnatrium. Die Umsetzung mit CH_3J ergab in methyl- und äthylalkoh. Lsg. das bei $208-209^\circ$ schm. *Narceinmethylesterjodmethylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_8, \text{CH}_3\text{J}$. Das entsprechende *Äthylderivat* krystallisiert aus W. mit $1\text{H}_2\text{O}$ und schm. dann bei 141° ; beim Umlösen aus A. nimmt es an Stelle des Krystallwassers 1 Mol. Krystallalkohol auf, wobei es seinen F. auf 181° erhöht; andererseits wird das Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, das bei 120° noch nicht abgegeben wird, beim Umlösen aus W. leicht durch H_2O verdrängt. — Das von FREUND u. FRANKFORTER aus Narceinnatrium u. Allyljodid in A. dargestellte Prod. ist nicht das *Äthylesterjodallylat*, sondern das *Allylesterjodallylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_8, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. — Die weitere Angabe der Genannten, daß Narceinnatrium beim Kochen mit Methylalkohol in *Narceinmethylester* übergeht, ist unrichtig; das Salz bleibt hierbei, wie auch TAMBACH und JÄGER fanden, unverändert. — Narcein vereinigt sich mit CH_3J bei 100° zu dem *Jodmethylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8(\text{COOH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$; die früher nur in Harzform erhaltene Substanz läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren in asbestartige, in W. wl. Nadeln vom F. 207° überführen. — Beim Kochen von Narcein mit der molekularen Menge Dimethylsulfat in A. bildet sich bei $200-201^\circ$ fl. werdendes *Narceinmethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_8, \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, das von W. wieder zerlegt wird und mit HCl eine Lsg. gibt, aus welcher sich bald *Narceinchlorhydrat* vom F. 192° abscheidet. — Ist bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat gleichzeitig die äquimolekulare Menge Alkali zugegen, so liefert das Prod. mit HCl das bei 243° schm. *Narceinchlormethylat*, aus welchem man mit KJ das schon erwähnte Jodmethylat gewinnt. — Beim Kochen mit 33% ig. KOH erhält man demgemäß aus beiden Salzen die gleichen Spaltungsprodd.: HJ , *Trimethylamin* und *Narceonsäure* (X.); der der F. dieser S., 217° (bei schnellem Erhitzen), liegt etwas höher als früher angenommen wurde. — Der bei Anwendung von 2 Mol. Dimethylsulfat aus dem Narceinnatrium entstehende Körper vom F. $184-186^\circ$ ist *Narceinmethylestermethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8(\text{COOCH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{CH}_3$, da er mit KJ das oben beschriebene, bei $208-209^\circ$ schm. Jodid ergibt. — Auch bei der Einw. des *Diäthylsulfats* auf das Narceinnatrium findet Anlagerung an den Stickstoff statt; das aus dem Prod. durch HCl erhaltliche, bei 231° schm. Salz hat die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8(\text{COOH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{Cl}$; es wird beim Kochen mit Alkali unter B. von Narceonsäure zerlegt und liefert mit Alkali eine Base vom F. $175-177^\circ$, die das *Betain*,

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\rangle$, sein dürfte. — Die Veresterung des Chlorids mit alkoh. HCl gab das bei 218–219° schm. *Äthylesterchloräthylat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, das auch bei der Umsetzung des bereits beschriebenen Äthylesterjodäthylats mit AgCl gewonnen wurde. — Aus Narceinäthylester und Äthyljodid erhielt Vf. nicht eine von TAMBACH und JÄGER erwähnte Verb. vom F. 191 bis 193°, sondern das bei 141°, bezw. 181° fl. werdende Äthylesterjodäthylat. — Als 10 g Narceinäthylesterchlorhydrat und 18 cem 5%ig. NaOC_2H_5 -Lsg. in 100 cem Methylalkohol 1½ Stde. erwärmt wurden, schied das Filtrat von dem durch CO_2 ausgefällten, durch Verseifung entstandenen Narcein beim Einengen das *Narcindonin* (XI.) in Tafeln von der Farbe des Azobenzols ab (Ausbeute nach mehrfachem Umlösen aus W. 4–5 g); die Krystalle enthalten dann 1½ Mol. H_2O u. schm. bei 168–169°; nach dem Entwässern bei 110° zeigen sie den F. 174°. — Die gleiche Verb. entstand, als das *Lactonarcein* („*Aponarcein*“; XII.) mit NaOCH_3 -Lsg. erwärmt wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 194–204. 26/1. 1907. [20/12. 1906.] Frankfurt. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) STELZNER.

Th. Curtius, August Darapsky u. Ernst Müller, *Über das 1,2,4,5-Tetrazin*. Wie die früher als Bisazoxyessigsäure beschriebene Substanz sich als 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure herausgestellt hat (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3417; C. 1906. II. 1826), so ist auch das sogenannte Bisazoxymethan (HANTZSCH, LEHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3676; C. 1901. I. 368) O-freies 1,2,4,5-Tetrazin (I.), die Stammsubstanz aller dimolekularen hexacyclischen Umwandlungsprodd. des Diazoessigesters. — 1,2,4,5-Tetrazin, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4$; man verreibt 5 g trockene, reine 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure mit 20 g Seesand, verteilt in Portionen von je 2,5 g in trockenen Reagensgläsern, überschichtet noch überall ca. 1 cm hoch mit Seesand, verschließt die Gläser mit Watte, kühlt die obere Hälfte mit nassem Filtrierpapier, erwärmt im Ölbad bis zum Absetzen eines purpurnen Dampfes von den gekühlten Teilen der Röhren (ca. 160°), mischt das so gewonnene rohe Tetrazin sofort mit 2 g fein gepulvertem BaO u. erwärmt im Ölbad auf 100°. Lange, glänzende, purpurrote, haltbare Säulen, F. 99°; die Dämpfe u. Legg. geben ein ausgezeichnetes Spektrum (s. Original); l. in k. W., A. und indifferenten Mitteln mit roter Farbe; verflüchtigt sich zum Teil beim Kochen der Legg., l. in konz. HCl mit tiefroter Farbe; nach einiger Zeit entwickelt sich N, es tritt Entfärbung u. B. von Hydrasinsäls ein; verpufft mit ganz konz. H_2SO_4 ; die wss. Legg. gibt mit AgNO_3 einen Nd. von mkr. feinen Nadelchen, welche das Licht mit dunkelgrüner Farbe durchfallen lassen; gibt mit H_2S eine Dihydroverb., die sich wieder leicht zum Tetrazin oxydiert; diese Dihydroverb. stellt wahrscheinlich dasjenige *Bisdiasomethan* dar, dessen Dicarbonsäure die bekannte Bisdiazoessigsäure ist. 1,2,4,5-Tetrazindicarbonsäure u. 1,2,4,5-Tetrazin selbst gehen also aus zwei völlig voneinander verschiedenen Dihydrotetrazindicarbonsäuren, der Pseudo- u. der Bisdiazoessigsäure, hervor. Für die Konstitution dieser käme als weitere Möglichkeit eine Dihydrodicarbonsäure (II.) in Betracht.



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 84–88. 26/1. 1907. [13/12. 1906.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Ivar Bang, *Über die Thymusnucleinsäuren*. STEUDEL übersah in seiner Mitteilung (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4. 331; C. 1903. II. 1012; 1907. I. 124), daß Vf. gefunden hat, daß das Histonucleinat „Nucleohiston“ zwei Nucleinsäuren enthält, wovon die eine nur Adenin-Cytosin, und die andere Adenin, Guanin und

Thymin enthält. Die Ergebnisse STEUDELS sprechen auch nicht gegen diese Auffassung. — Der richtige Weg zur Erforschung der Nucleinsäuren muß darin bestehen, daß man erst das betreffende Nucleoprotein rein darstellt und hieraus eine unbekannte Nucleinsäure isoliert, und nicht darin, daß man die Organe in toto darauf verarbeitet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 442. 26/1. 1907. [2/12. 1906].) RONA.

Physiologische Chemie.

N. Gaidukov, *Ultramikroskopische Untersuchungen der Stärkekörner, Zellmembranen und Protoplasten*. Vgl. seine früheren Verss. (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 107. 155. 192; C. 1906. I. 1554. 1834; II. 135) fort u. findet, daß die Stärkekörner (Weizen und Kartoffel) aus konzentrischen oder exzentrischen Reihen der Micellen bestehen, zwischen denen sich optisch leere Reihen befinden. Der Kern der Stärkekörner scheint meistens optisch leer oder amikroskopisch gebaut zu sein. Die Cellulosemembranen, die Holz- u. Korkmembranen bestehen aus mehr oder weniger parallelen Reihen der Micellen, zwischen denen optisch leere Reihen sich befinden. In den Cellulosemembranen sind die Micellen schwach leuchtend und klein, in den Holz- und Korkmembranen sehr stark leuchtend und groß. Protoplasten stellen vom ultramikroskopischen und vom kolloid-chemischen Standpunkte aus betrachtet folgendes dar. Das lebende Protoplasma bzgl. Cytoplasma (ohne Plasmahaut) ist ein Hydrosolenkomplex. Letzterer ist gegen Zellhaut, Wasser etc. und gegen Zellsaft durch eine Hydrogelschicht (Plasmahaut) geschützt. Beim Absterben des Protoplasmas entsteht ein Hydrogelenkomplex, der aus einem irreversiblen und einem reversiblen Teile besteht. Der Zellkern besteht aus einem Komplex wasserarmer Hydrosolen. Die Chromatophoren ähneln mehr den Hydrogelenkomplexen. Die Mikrosome bestehen aus mehreren Micellen und sind den Micellarverbänden von NÄGELI vergleichbar. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 581—90. 24/1. 1907. [22/12. 1906].) BRAHM.

Tunmann, *Über das Vorkommen von Calciumoxalat in der Radix Columbo*. In den Lehr- und Handbüchern der Pharmakognosie findet sich fast allgemein die Angabe, daß Oxalatkrystalle in der Radix Columbo nur in den bekannten Steinzellen der Außenrinde auftreten. Diese Angabe ist unzutreffend, da nach den Beobachtungen des Vfs. der gesamte Holzkörper ebenfalls Oxalatkrystalle führt. (Pharm. Zentr.-H. 47. 1069. 27/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

H. und L. Pellet, *Zur Frage des Kolloidwassers der Rübe*. Bei der Zuckerrübenanalyse ist das Mark bei Digestion mit kaltem oder warmem Wasser ohne Einfluß. Vff. nehmen die Priorität der Auffindung von Kolloidwasser in der Rübe, die 1879 von SCHIEBLER mitgeteilt wurde, für PAYEN in Anspruch, der 1867 schon in der Rübe verschiedene an Zucker reichere und ärmere, sowie ganz zuckerfreie Zellverbände annahm. Im übrigen sei die ganze Frage durch das Digestionsverf. von H. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1279—81; C. 1906. II. 561) endgültig als gelöst zu betrachten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 615—27. Nov. 1906.) BRAHM.

Konrad Fromherz, *Über die Furool und Methylfurool liefernden Bestandteile der Lignocellulose*. Die Unterss. GRAFES (Monatshefte f. Chemie 25. 987; C. 1904. II. 1616) haben die Natur des Lignins nicht aufgeklärt; und da es bisher nicht möglich war, das Lignin zu isolieren, so muß man, CROSS und BEVAN (Cellulose, London 1903) folgend, durch Vergleich der verholzten mit der nicht verholzten Cellulose

sein Wesen zu bestimmen suchen. Von dem Furol liefernden Komplex der *Lignocellulose* ist das Xylan zu unterscheiden, das durch verd. Alkalien aus dem Holz herausgelöst werden kann. Als Material für die Verss. wurde nach der Vorschrift von LANGE (Ztschr. f. physiol. Ch. 14. 15; C. 89. II. 404) die Lignocellulose des Aspenholzes (*Populus tremula*) dargestellt: Zum Zweck der Papierfabrikation geschliffenes Holz wird 36 Stdn. lang mit W. eingeweicht und dann ebensolange in 5%,ig. HCl stehen gelassen. Nach dem völligen Auswaschen der HCl wird mit A. und Ä. ausgezogen, dann mit 5%,ig. NH₃ behandelt und dann sechsmal mit 10%,ig. NaOH je 36 Stdn. lang ausgezogen; nach der letzten Behandlung mit NaOH wird abgepreßt, der Rückstand zerrieben und wieder mit 5%,ig. HCl 1½ Tag stehen gelassen; nun wird HCl wieder bis zum völligen Verschwinden ausgewaschen, das Material noch 24 Stdn. in W. aufgeschlämmt und nach dem Trocknen mit A. und Ä. ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt ca. 55%, bei 12,4% Feuchtigkeit des lufttrockenen Materials. Bei einer quantitativen Best. wurde gefunden, daß in NH₃ und NaOH zusammen 28,6%, davon 19,8% in NaOH, gel. wurden; letzterer Wert setzt sich aus 17,4% Holzgummi und 2,4% andere Stoffe zusammen.

Die Best. von Furol und Methylfurol in der Pappellignocellulose erfolgte nach der Dest. mit HCl durch Fälln. von Phloroglucin (J. f. Landw. 53. 13; C. 1905. I. 834). Für die Berechnung auf Methylfurol (*M*) aus dem beim Behandeln des gesamten Phloroglucinniederschlags mit A. in Leg. gehenden Anteil

(*Ph*) u. der Zahl (*n*) der ccm der Leg. wird die Formel:
$$M = \frac{1}{1,9} (Ph + n \cdot 0,000018)$$

aufgestellt. 6 mal mit NaOH behandelte Substanz ergibt durchschnittlich: 2,29% Furol und 0,5% Methylfurol; nach 9 maliger Behandlung erhält man: 2,27% Furol und 0,50% Methylfurol; nur mit A. und Ä. ausgezogenes Holz gibt: 12,68% Furol und 0,43% Methylfurol. — Nun ist nach UNGER und JÄGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1222; C. 1903. I. 1194) die Phloroglucinmethode nicht zuverlässig, da die erhaltenen Niederschläge verschiedene Zusammensetzung haben können, was in diesem Fall dadurch verursacht sein kann, daß noch andere Produkte der Destillation gefällt werden können. UNGER ersetzte deshalb das Phloroglucin durch die Barbitursäure, bei welcher diese Möglichkeit wesentlich geringer ist. Kontrollversuche mit diesem Fällungsmittel ergaben einen Durchschnitt von 1,92% für Furol + Methylfurol gegen 2,78% mit Phloroglucin. Da nun die Zahlen mit Barbitursäure sicher besser sind als mit Phloroglucin, eine Trennung der Barbitursäureverbb. aber nicht möglich ist, so muß das relative Verhältnis von Furol zu Methylfurol aus den Phloroglucinverbb. entnommen und auf die Barbitursäureverbb. übertragen werden. Man erhält so 1,75% Furol und 0,37% Methylfurol.

Um die Natur der Furol und Methylfurol liefernden Gruppen der Lignocellulose kennen zu lernen, wurde diese nach GRAFE mit W. unter Druck auf 180° erhitzt. Die entstehende wss. Leg. reduziert FEHLINGsche Leg. um so stärker, je höher die Temperatur war; im Destillat derselben ist Furol und Methylfurol nachweisbar, gleichgültig, ob bei der Dest. HCl zugetzt war oder nicht. Zur quantitativen Unters. wurden immer drei Furolbest. ausgeführt: die des beim Erhitzen im Autoklaven gebildeten freien Furols und Methylfurols, des Furols und Methylfurols aus dem in Leg. gegangenen Furol liefernden Stoffen und aus dem ungel. Rückstand. Aus der graphischen Darst. der Versuchsergebnisse ist zu entnehmen, daß Furol liefernde Stoffe verhältnismäßig früh in Leg. gehen; dann folgt die Zers. derselben unter B. von Furol, das sich bei langem Erhitzen wieder zers. und bei ausreichender Zeit wieder verschwindet. Die Methylfurol liefernde Substanz löst sich erst bei etwas höherer Temperatur und zersetzt sich dann gleichzeitig mit der anderen. Die Menge der Methylfurol liefernden Gruppen im Rückstand nimmt anfänglich zu und geht erst bei höherer Temperatur zurück. Das freie Methylfurol nimmt rasch zu, über-

schreitet aber bei der größeren Zersetzlichkeit einen gewissen Maximalwert nicht. Es ist noch nach 12-stündigem Erhitzen nachweisbar. Parallelvers. mit Rhamnose zeigen, daß die Methylpentose sich sehr schnell zers., und daß das Methylfurool sich schnell weiter verwandelt. Die hiervon abweichenden Beobachtungen bei der Lignocellulose lassen auf Beständigkeit und reichliche Menge der Muttersubstanz schließen, als welche sich die Cellulose der Lignocellulose erweist.

Dieser Befund steht im Einklang mit der B. von Chlor- oder Brommethylfurool aus Cellulose und trockenem HCl oder HBr (J. Chem. Soc. London 79. 365; C. 1901. I. 775) und kann durch die Celluloseformel von GREEN (J. Chem. Soc. London 89. 811; C. 1906. II. 321) erklärt werden. Die natürliche Holzcclulose ist eine Oxyccellulose, welche freie CO-Gruppen enthält und Furool liefert: es entstehen also durch eine Oxydation in der Pflanzenzellwand Furool liefernde Gruppen. Da ferner reine Cellulose bei der Einw. von W. unter Druck und hohen Temperaturen kein Methylfurool liefert, so muß das aus der Cellulose der Lignocellulose stammende Methylfurool aus einer vorgebildeten reduzierten Gruppe entstehen. Ein Teil der Furoolkörper stammt aber sicher vom Lignin her; zur Ermittlung der Muttersubstanzen wurde Lignocellulose (1 kg) mit W. (5 l) auf 150° erhitzt. Die hierbei erhaltene Lag. wird im Vakuum eingeeengt (2 l), mit konz. H₂SO₄ (80 g) versetzt, 12 Stdn. lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann noch 1—2 Stdn. lang gekocht. Nach dem Erkalten wird mit CaCO₃ neutralisiert, filtriert und mit w. W. ausgewaschen; das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, der entstehende Sirup mit A. ausgezogen, die alkoh. Lag. mit Tierkohle gekocht, filtriert, eingedampft und über H₂SO₄ getrocknet. In dem Rückstand konnte weder Arabinose, noch Xylose nachgewiesen werden, was auffallend ist, da durch Dest. mit HCl reichlich Furool erhalten werden konnte. Vielleicht liegen Furoide (vgl. CROSS, BEVAN u. SMITH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1457; C. 96. II. 24. 347) vor. Dagegen wurde Mannose als Phenylhydrazon u. Galaktose als Osazon nachgewiesen. Glucose war nicht mit Sicherheit zu erkennen, Fructose ist höchstens in Spuren vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 209—40. 22/12. [16/11.] 1906. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. der philos. Fakultät.)

FRANZ.

Konrad Fromherz, *Zur quantitativen Bestimmung des Methylfurols*. In vorstehendem Referat ist von den beiden Bestimmungsmethoden des Furols mit Phloroglucin und Barbitursäure Gebrauch gemacht worden. Erstere ist auch für Methylfurol ausgearbeitet und kann zur Trennung der beiden Furole benutzt werden. Es soll versucht werden, dieses Ziel auch für die Barbitursäure zu erreichen, da diese Methode mannigfache Vorteile besitzt. Zunächst wird *Methylfurolbarbitursäure*, C₁₀H₈O₄N₂, aus reinen Komponenten in 12%ig. HCl dargestellt. Man erhält sie als gelben, krystallinischen Nd., wl. in W., k. A., Ä., Aceton; F. über 260°; sie kann aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert und sublimiert werden und ist in Alkalien l., woraus sie durch Säuren wieder gefällt wird. Ihre Löslichkeit in 12%ig. HCl beträgt 2,29 mg in 100 ccm, so daß, da Methylfurol das halbe Mol.-Gew. der Methylfurolbarbitursäure hat, zur Berechnung des Methylfurols (*M*) aus einem Gewicht Methylfurolbarbitursäure (*B*) die Formel $M = \frac{1}{2} (B + n \cdot 0,000023)$ benutzt werden kann, wenn *n* die ccm der Lag. bedeutet. Die Fällung von Gemischen von Furol u. Methylfurol ergibt die berechneten Werte; es gelingt aber nicht, die Methylfurolbarbitursäure von der weniger l. Furolverb. durch Lösungsmittel zu trennen. — Läßt man bei der Trennung der Phloroglucinverb. länger als 16 Stdn. stehen, so nimmt die in Lag. gehende Menge allmählich ab, es werden dann also zu kleine Werte für Methylfurol gefunden. Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht eine Umwandlung durch Oxydation oder Polymerisation. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 241—49. 22/12. [16/11.] 1906. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. der philos. Fakultät.)

FRANZ.

M. Hanriot, Über die aktiven Substanzen der Tephrosia Vogellii. Aus dem alkoh. Extrakt der Blätter von *Tephrosia Vogellii* ist durch Wasserdampfdest. und Lösen in Ä. eine ölige Fl., das *Tephrosal*, isolierbar. Aus dem nicht destillierbaren Anteil wird durch Behandlung mit Chlf., Ä., KOH das *Tephrosin* gewonnen. — Das *Tephrosal* ist eine stark riechende Fl., Zus. $C_{10}H_{10}O$, flüchtig, indem es sich polymerisiert. Beginnt im Vakuum gegen 60° zu destillieren; hat keinen festen Kp. — Wl. in W., leichter l. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf. Gibt die Aldehydrkk. — Das *Tephrosin* bildet kleine, glänzende Prismen, F. 187° , bei hoher Temperatur unter teilweiser Zers. flüchtig. Im Vakuum ohne Zers. destillierbar. Fast unl. in W., wl. in 96%ig. A. (0,542 in 100 bei 19° , 3,89 in 100 beim Kochen), löslicher in Aceton (6,02 in 100 bei $18,5^\circ$) und in Chlf. (8,6 in 100 bei $18,5^\circ$). Wl. in Glycerin. Zus. $C_{21}H_{20}O_{10}$. Neutraler Körper, gibt bei der Hydrolyse keine Glucose. Reduziert nicht. — In Chlf.-Lsg. addiert in der Kälte Brom. Die Lsg. verdampft, hinterläßt einen gelben Rückstand, sl. in A. und fällbar durch Methylalkohol. Krystallisiert schwer, F. 133° . — Analoge, aber nicht identische, auf Fische giftige, aus Leguminosen isolierte Körper sind Timboin, Derrid, Pachyrrhizid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 150—52. [21/1.*])

RONA.

Anna Petruschewsky, Einfluß der Temperatur auf die Arbeit des proteolytischen Ferments und der Zymase in abgetöteten Hefesellen. Zweck der Arbeit war, festzustellen, in welchem Maße die Arbeit des proteolytischen Ferments in abgetöteten Hefen (Zymin), bei Abwesenheit von Nährmaterial, von der Temperatur abhängig ist, ferner bis zu einem gewissen Grade die Wechselbeziehungen zwischen der Endotryptase und der Zymase aufzuklären. Wie die Unters. zeigt, beschleunigt Temperaturerhöhung die Arbeit des proteolytischen Ferments; bei 32° wird der größte Teil des Eiweißes schon in den ersten 20 Stdn. zerlegt, dann vermindert sich die Eiweißmenge infolge der Selbstverdauung des Zymins nur langsam. Bei $15\text{--}16^\circ$ arbeitet das Ferment gleichmäßig und allmählich, bei $7\text{--}9^\circ$ geht die Eiweißspaltung noch langsamer vor sich, so daß nach $1\frac{1}{2}$ Monaten noch 11,8% des Eiweiß-N vorhanden waren. Mit der Temperaturerhöhung nimmt demnach die Energie des proteolytischen Ferments zu. Mit der Anhäufung von Spaltungsprod. wird die Schnelligkeit der Rk. abgeschwächt. — Gleichzeitig wurden Verss. zur Best. der von dem Zymin bei verschiedenen Temperaturen ($20\text{--}22^\circ$ und $30\text{--}34^\circ$) ausgeschiedenen CO_2 -Menge unternommen. Bei höheren Temperaturen wurde während der ersten Stunden eine größere CO_2 -Menge ausgeschieden als bei Zimmertemperatur; bei $31\text{--}34^\circ$ beginnt jedoch die CO_2 -Ausscheidung rasch zu sinken, so daß die Gesamtmenge der bei höheren Temperaturen gebildeten CO_2 um $2\frac{1}{2}$ mal geringer ist als bei Zimmertemperatur. Die Verss. bestätigen die Voraussetzung, daß das proteolytische Ferment die Zymase zerstört, und daß die Zerstörung um so vollständiger ist, je energischer das Ferment arbeitet. — Wird das Zymin in eine 20%ig. Rohrzuckerlsg. gebracht, so ist der Unterschied zwischen der bei höheren Wärmegraden und der bei Zimmertemperatur ausgeschiedenen CO_2 -Menge weniger scharf; auch hierbei nimmt die Arbeit der Zymase rasch ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 251—62. 26/1. 1907. [17/11. 1906.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

E. Hoyer, Über fermentative Fettspaltung. Die fettspaltende Wirkung des Ricinussamenfermentes tritt erst nach einiger Zeit, dann aber plötzlich sprunghaft auf, was darauf zurückzuführen ist, daß eine intensive Spaltung des Fettes in den Samen nur dann eintritt, wenn eine genügende Menge Säure zugegen ist (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3988; C. 1903. I. 100). Es war anzunehmen, daß die geeignetste aktivierende S. die vom Samen selbst gebildete sein mußte. Die in

dieser Richtung angestellten Verss. zeigten auch, daß während des Digerierens der Ricinuspreßlinge mit W. sich nach u. nach eine wasserlösliche S. bildet, die, wenn sie in genügender Menge vorhanden ist, die fettspaltende Wrkg. des Ricinussamens auslöst. Bei Ggw. von sehr wenig S. verläuft die Ölspaltung zunächst sehr langsam, erst am zweiten Tage tritt der Sprung ein, wenn nämlich der Ricinussamen die ihm noch fehlende Menge S. ergänzt hat. Wenn bei einer gewissen Säuremenge der optimale Spaltungseffekt erreicht ist, haben höhere Säuremengen keinen begünstigenden Einfluß auf die Höhe der Spaltung, aber auch die höchste untersuchte Säuremenge schadet noch in keiner Weise. Die in dem Samen entstehende S. wird, wie die Verss. lehren, durch ein wasserlösliches Enzym gebildet; Feinheit der Mahlung des Ricinussamens und dadurch bewirkte innige Berührung von Zellinhalt und W. ist für die Intensität der Säurebildung im W. von wesentlicher Bedeutung.

Um die Art der Säuren in der „Samensäure“ zu bestimmen, bediente sich Vf. des von BUCHNER u. MEISENHEIMER angewendeten Verf. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 37. 417; 38. 620; C. 1904. I. 864; 1905. I. 829). Wurde ein größeres Quantum frisch hergestellter Samenmilch bei 24° stehen gelassen, war bereits nach ca. 12 Stdn. die gewünschte Säurebildung eingetreten. Dabei wurde zunächst ziemlich starke CO₂-Entw. beobachtet. In dem klar filtrierten säurehaltigen W. konnte der Hauptsache nach Milchsäure neben geringen Mengen Essig- u. Ameisensäure nachgewiesen werden. Man hat es bei der Säurebildung offenbar im wesentlichen mit einer Milchsäuregärung unter gleichzeitiger B. von CO₂ zu tun. Zusatz von Spuren von Essigsäure beschleunigen den Eintritt der Fettspaltung durch Ricinussamenferment, das Spaltungsoptimum wird aber viel später erreicht, als wenn von vornherein eine ausreichende Menge Essigsäure vorhanden ist. — Zwecke Isolierung des lypolytischen Enzyms, bezw. zur Anreicherung desselben wurde die Tatsache benutzt, das dieses sich in Form von Emulsion isolieren läßt. Die Herst. einer fermenthaltigen Emulsion geschieht in der Weise, daß der Ricinussamen zunächst in einer Excelsiormühle mit W. fein vermahlen wird, die gebildete Samenmilch passiert dann eine Überlaufzentrifuge von hoher Umdrehungszahl, in der alle lypolytisch unwirksamen Bestandteile des Ricinussamens zurückgehalten werden; das Enzym verläßt hingegen die Zentrifuge als zarte Emulsion. Diese enthält den größten Teil des Ricinusöles aus den Samen emulsiioniert mit den unl. Eiweißstoffen des Protoplasmas und das fettspaltende Ferment. Das Emulsionswasser hat alle wasserlöslichen Bestandteile, so auch das säurebildende Enzym, aufgenommen. Die zentrifugierte Fermentmilch wird nun bei ca. 24° der Gärung überlassen; hierbei setzt sich die fermenthaltige Emulsion als dicke Schicht („Ferment“) an der Oberfläche des sauren Unterwassers ab u. kann so gewonnen werden. Das „Ferment“ besteht der Hauptsache nach aus ca. 38% Ricinusölsäure, 4% Eiweißkörpern, bezw. fester Masse, 58% W. — Gegen einen Säureüberschuß ist das „Ferment“ noch empfindlicher als der Ricinussamen selbst. Geringe Mengen von Mangansulfat aktivieren sehr bedeutend die Wirksamkeit des Enzyms. Bestiglich weiterer Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 414—35. 26/1. 1907. [18/12. 1906.] Charlottenburg. Wiss. Lab. der Vereinigten Chem. Werke, Aktienges.) RONA.

Th. Peckolt, Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens. (Forts. von C. 1906. II. 691.)
Connaraceae: In der Flora Brasiliens sind 4 Gattungen mit 37 Arten bekannt. *Bernardinia fluminensis* Planch.: Die Samen enthalten 46,66% W, 3,333% Asche, 3,006% fettes Öl, 1,582% Harzsäure, ferner Glucose, Stärke und Schleim. Die Kapselschale enthält 84,2% W., 6,0% Asche, 0,844% fettes Öl, 0,187% α -, 0,760% β -Harzsäure, 1,82% Gerbsäure, 0,642% Glucose und Spuren von Kry-

stallen. Die Blätter enthalten 35,0% W., 6,655% Asche, 1,07% Harz, 1,807% Harzsäure, 1,215% Gerbsäure, 1,428% roten Farbstoff, 0,13% amorphen Bitterstoff.

Rourea glabra H. B. Kth.: Die Blätter enthalten 41,166% W., 5,952% Asche, 1,2% Fett, 0,75% Harz, 6,0% Harzsäure, 0,635% Roureotannoid, 0,312% roten Farbstoff.

Connarus cymosus Planch.: Die Fruchtkapseln enthalten 80,625% W., 4,375% Asche, 0,225% Fett, 0,1% Harz, 2,15% Harzsäure, 0,05% Gallussäure, 2,22% Connarustannoid, 0,15% roten Farbstoff, 0,0117% krystallinische Connarussäure. Die Blätter enthalten 56,5% W., 6,0% Asche, 0,033% krystallinisches Connarin (Bitterstoff), 0,15% krystallinische Connarussäure, 0,12% Connarusrot, 1,466% Connarustannoid, 4,333% Harz, 1,133% Harzsäure.

Connarus Uleanus Gilg: Die Kapseln enthalten 60,0% W., 3,9% Asche, 0,253% Fett, 0,676% Harz, 0,794% Harzsäure, 0,023% Gallussäure, 0,176% Connarustannoid, 0,029% Connarussäure. Die Blüten enthalten 50,0% W., 3,333% Asche, 1,5% Wachs, 2,36% Harz, 3,974% Harzsäure, ferner Weinsäure und Äpfelsäure. Die Blätter enthalten 46,0% W., 6,0% Asche, 0,678% fettes Öl, 0,508% Harz, 3,8% Harzsäure, 0,047% Connarin, 0,297% Connarinsäure, 0,005% Gallussäure, 2,87% Connarustannoid, 0,072% Connarusrot, 0,508% Wachs. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 443—52. [17/11. 1906.] Rio.)

DÜSTERBEHN.

B. Krimberg, Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. 7. Mitteilung. Über einige Verbindungen des Carnitins (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 326; C. 1905. II. 689). Zur Darst. des *Hg-Doppelsalzes* des Carnitins wurde eine *Lsg.*, resp. dessen Carbonat mit verd. HCl in kleinem Überschuß versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der gelbliche Sirup erstarrt zu schwach gelblicher, krystallinischer Masse aus radial gruppierten feinen, an der Luft leicht zerfließlichen Nadelchen. Das *Chlorhydrat* wurde in 95%ig. A. gel., die *Lsg.* mit konz. alkoh. Sublimatlag. ausgefällt. Das nach 2 Wochen zu einem sähen Teig verwandelte Öl ist ziemlich leicht ll. in k. W. — Aus der wss. *Lsg.* scheidet sich nach starkem Einengen eine kleine Krystallfraktion; u. Mk. unregelmäßig zusammengewachsene Tüfelchen. Zus. $C_7H_{15}NO_6 \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$. Enthält kein Krystallwasser. Bei 211—215° fängt die Substanz zu schmelzen an. Bei weiterem Erhitzen (gewöhnlich nicht höher als bei 220°) Zers. — Wurde das aus dem Phosphorwolframat isolierte freie Carnitin, resp. dessen Carbonat in 95%ig. A. gel., die *Lsg.* mit konz. alkoh. Sublimatlag. ausgefällt, so erhielt man einen bald krystallinisch werdenden Nd. von weißer Farbe. Wird aus h. W. umkrystallisiert. Zus. $C_7H_{15}NO_6 \cdot 2HgCl_2$, kein Krystallwasser. F. 196—197° unter Zers. — Aus *Lsgg.*, die unter Kontrolle von Lackmuspapier neutralisiertes Carnitin enthalten, wird ein Gemenge beider Doppelsalze mit $HgCl_2$ erhalten. Verb. $C_7H_{15}NO_6 \cdot 2HgCl_2$ kann zur Isolierung und Reinigung verwendet werden. — Das *Carnitinphosphorwolframat* krystallisiert aus Wasser in suweilen fächerartig gruppierten feinen Nadelchen. — U. Mk. Nadeln oder lange, schmale Tüfelchen. — Zur Darst. des *Chlorhydrats* wurde das Carnitinphosphorwolframat mit Barythydrat zers., nach dem Entfernen des Baryts mit verd. HCl neutralisiert (Näheres cf. Original), auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, die Substanz in absol. A. gel. mit Ä. gefällt. Der Ätherrückstand verwandelt sich im Vakuum über P_2O_5 gehalten in eine weiße, harte, hygrokopische Masse. Dreht die Polarisationsebene stark nach links. $[\alpha]$ für eine etwa 4%ig. *Lsg.* — — 24,1°. Der genaue Wert konnte so nicht ermittelt werden, da dem Chlorhydrat große Mengen von freiem Carnitin, resp. dessen Carbonat beigemischt waren. — Zur Darst. des *Golddoppelsalzes* des Carnitins, $C_7H_{15}NO_6 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wurde das Chlorhydrat in wenig W. gel. und die *Lsg.* mit Goldchlorwasserstoffsäure gefällt; wird aus h. W. umkrystallisiert. — U. Mk. kleine Nadelchen und

schiefe, vierseitige Täfelchen. Bei langsamem Erkalten der Lsg. hellgelbe Nadelchen und daneben viel dunklere, orangefarbene bis zu 1 cm lange, große Nadeln und Prismen. Enthält kein Krystallwasser. F. 150° zu einer roten, etwas trüben Fl. — Zur Darst. des *salpetrischen Salses des Carnitins* wurde das Carnitinchloroplatinat in das Phosphorwolframat übergeführt, die Lsg. der aus demselben isolierten Base mit verd. HNO₃ bis zur neutralen Rk. gegen Lackmus versetzt, stark eingengt. Erstarrt im Vakuum krystallinisch, sehr hygroskopisch, riecht nach Trimethylamin. Dreht ebenfalls nach links. — Möglicherweise ist das Carnitin ein

Homologes des Betains, u. es kommt ihm die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array}$ zu; diese würde die beim Neutralisieren der freien Base auftretende vorzeitige Rötung des blauen Lackmuspapieres — infolge Sprengung des Ringes und Freiwerden der Carboxylgruppe — erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 361—73. 26/1. 1907. [3/12. 1906.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.)

RONA.

Fr. Kutscher, *Über die Identität des Ignotins mit dem Carnosin. Zur Abwehr.* Infolge seines Verhaltens gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und NH₃ kann Ignotin nicht mit dem Carnosin identisch angesehen werden (vgl. GULEWITSCH, S. 413). Die Einwände von GULEWITSCH gegen die Anwendung von Tannin zur Reinigung des Fleischextraktes sind nicht stichhaltig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 445—48. 26/1. 1907. [30/12. 1906].)

RONA.

H. M. Vernon, *Das Vorkommen von Erepsin im Pankreas.* Die Einwände von K. MAYS (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 124; C. 1906. II. 1771) gegen die Unters. des Vfs. (Journ. of Physiology 30. 330; C. 1904. I. 390) sind unbegründet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 440—41. 26/1. 1907. [29/11. 1906.] Oxford.)

RONA.

Walther Ewald, *Die Physiologie der oxydativen Blutfermente.* Was die drei oxydativen Fermente im Blute anlangt, zeigen die Unters. Vfs. zunächst, daß die α -Oxydase im Blute tatsächlich vorhanden, ihre Quantität aber äußerst gering ist und in direktem Verhältnis zur Zahl der Leukocyten steht. Eine eigentliche *Per-oxydase*, im Sinne eines Fermentes, ist hingegen im Blute nicht vorhanden. Bestätigung der Funktion der *Superoxydase* wirft Vf. die Frage auf, ob sie in der Abscheidung des Sauerstoffs aus dem Oxyhämoglobin eine Rolle spielt. Die Vers. zeigen einmal, daß durch Verminderung der Menge der Katalase im Blut infolge Cyankaliumvergiftung eine Verzögerung in der Reduktion des Oxyhämoglobins durch Schwefelammonium hervorgerufen wird, ferner daß bei hämasearmen Blutlsg. im Vergleich zu einer Hämaselg. die Schnelligkeit der Reduktion des Oxyhämoglobins durch Schwefelammonium und andere Reduktionsmittel sehr vermindert ist, bzw. daß Zusatz von Hämasen die O₂-Abgabe beschleunigt. Demnach ist die Hämasen imstande, aus dem Oxyhämoglobin Sauerstoff abzuspalten. (PFLÜGERS Arch. 116. 334—46. 1/2. Frankfurt a. M. Lab. der städt. Irrenanstalt.)

RONA.

W. Boldyrew, *Die Lipase des Darmsaftes und ihre Charakteristik.* Vf. konnte im Darmsaft von Hunden aus dem oberen Abschnitt des Dünndarmes ein fettspaltendes Ferment nachweisen. Die Darmlipase wirkt im Vergleich zur Pankreassaftlipase viel schwächer und langsamer, dafür kann sie die Fette im Verlauf vieler Stunden, sogar einiger Tage spalten, ohne in ihrer Wrkg. erheblich schwächer zu werden. Sie wirkt viel besser auf Emulsionen als auf nicht emulgierte Fette. Galle unterstützt das fettspaltende Ferment des Darmsaftes garnicht. Zusatz von antiseptischen Mitteln schwächt die Wrkg. der Lipase nicht merklich. Der Darmsaft verstärkt die vom Pankreassaft bewirkte Fettspaltung; nach dem Aufkochen verliert

der Darm diese Eigenschaft. — Darmsaft aus dem unteren Abschnitt des Dünndarmes spaltet in frischem Zustande Monobutyrin und die anderen Fette selbst in emulgiertem Zustande fast gänzlich; es enthält auch keine Kinase. Invertin und Amylase sind in ihm in beträchtlicher Menge vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 394—413. 26/1. [11/12. 1906.] St. Petersburg. Physiolog. Abt. des Inst. für exp. Medizin.)
ROMA.

Sigfrid Sundström, *Über die Ernährung bei frei gewählter Kost*. Mitteilungen über die Kost einiger Bevölkerungsschichten (Studenten, Schüler der niederen Schule der Landwirtschaft Kotvikko im nördlichen Teile Finnlands und einige Arbeiterfamilien in den Städten Wasa und Helsingfors). Vergleichende Übersicht über die Größe der Nahrungszufuhr, die presentige Zus. der Kost aus den verschiedenen Nahrungstoffen, die Zus. der Kost aus animalischen u. vegetabilischen Nahrungsmitteln, die Herkunft der Kost aus verschiedenen Nahrungsmitteln, sowie über die Verteilung der Kost auf die einzelnen Mahlzeiten und endlich über den Einkaufspreis der täglichen Kost. (Skand. Arch. Physiol. 19. 78—95. 29/1. Helsingfors. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

August Krogh, *Über die Bildung freien Stickstoffes bei der Darmgärung*. Vt. stützt neuerlich durch eigene Vers. (besügl. der Methodik d. Original) die Angabe OFFENHEIMERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 240; C. 1906. II. 619), daß bei der Gärung des Darminhaltes im Vakuum kein freier N entsteht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 289—92. 28/1. 1907. [24/11. 1906.] Kopenhagen. Physiol. Lab. der Univ.)
ROMA.

Juho Härmäläinen u. Wäinö Helme, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Eiweißstoffwechsels*. Verfolgung der Raschheit des Abbaues verschiedenartiger, der Nahrung zugesetzter Eiweißkörper. (Skand. Arch. Physiol. 19. 182—200. 29/1. Helsingfors. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

F. Rona und W. Müller, *Über den Ersatz von Eiweiß durch Leim*. Stoffwechselvers. an Hunden zeigen, daß Leim $\frac{1}{2}$ Eiweiß-N in der Nahrung zu ersetzen vermag. Eine Erhöhung des Ersatzwertes von Leim durch Zusatz von Tyrosin u. Tryptophan konnte, entgegen den Angaben von MAUFFMANN (PFLÜGERS Arch. 109. 440; C. 1905. II. 1109), nicht erzielt werden. Die Vers. von KAUFFMANN sind nicht beweisend. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 283—90. 26/1. 1907. [21/11. 1906.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)
ROMA.

W. Völitz, *Untersuchungen über die Verwertung des Betains durch den Wiederkäuer (Schaf)*. Während der gesamte Betain-N vom Hunde an demselben Tage, an dem das Betain verfüttert wurde, im Harn zur Ausscheidung gelangt, wird ein Teil des Betain-N beim Wiederkäuer noch einige Zeit im Körper zurückbehalten. Doch gelangt auch beim Wiederkäuer, selbst bei ungenügender N-Menge in der Nahrung, der Betain-N quantitativ in den Harn. Die calorimetrischen Bestst. beweisen, daß das Betain im Wiederkäuerorganismus aufgespalten wird; es gehen N-freie Komponenten des Betains, deren Natur noch unaufgeklärt ist, nicht in den Harn über. Das Betain kommt nach den Unterss. des Vf. als N-haltiger Nährstoff nicht im geringsten in Betracht. Vielmehr ist es möglich, daß das Betain, in großer Menge und leicht resorbierbarer Form verabreicht, sogar etwas schädlich wirkt. (PFLÜGERS Arch. 116. 307—33. 1/2. Berlin. Zootechn. Inst. der K. landw. Hochschule.)
ROMA.

Georg v. Wendt, *Über die Einwirkung des Alkohols auf die Körpertemperatur*

des Menschen. Der A. bewirkt nur dann eine Herabsetzung der Körpertemperatur, wenn diese den unteren Grenzwert der normalen Temperatur merkbar übersteigt. Die Temperatur erreicht dabei nur selten den unteren Grenzwert und sinkt nie unter denselben herab. Der A. bedingt keine merkbare Veränderung der Bedingungen für den Wärmeverlust, dagegen eine kurzdauernde Abnahme der CO_2 -Produktion, deren Ursache offenbar verminderte Oxydationsprozesse sind. (Skand. Arch. Physiol. 19. 171—81. 29/1. Helsingfors. Physiol. Inst.) **ABDERHALDEN.**

A. F. Hellsten, *Über die Einwirkung des Alkohols auf die Leistungsfähigkeit des Muskels bei isometrischer Arbeitsweise.* Der A. steigert bei isometrischem Regime sowohl beim ausgeruhten wie beim ermüdeten Muskel die Leistungsfähigkeit. Beim müden Muskel dauert diese Wrkg. viel kürzere Zeit als beim ausgeruhten. (Skand. Arch. Physiol. 19. 201—17. 29/1. Helsingfors. Physiol. Inst.) **ABDERHALDEN.**

P. Piccinini, *Pharmakologische und klinische Untersuchungen über Forgenin.* Die Arbeit enthält die Ergebnisse von Tier- und Menschenvers. mit *Forgenin* (*Tetramethylammoniumformiat*), über dessen physiologische Wrkg. bereits kurz (Boll. Chim. Farm. 45. 598; C. 1906. II. 1347) berichtet worden ist. Das Forgenin zeigt eine digitalisartige Wrkg., ohne es ersetzen zu können. Bezüglich der bisherigen therapeutischen Erfahrungen mit Forgenin und des Gebietes seiner Anwendbarkeit muß auf das Original verwiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 45. 945—57. Dez. [Oktober.] 1906. Mailand.) **ROTH-Cöthen.**

J. Chevalier, *Pharmakodynamische Wirkung eines neuen, in den Wurzeln der frischen Valeriana enthaltenen Alkaloids.* Ein aus den frischen Valerianawurzeln mittels A. extrahiertes Alkaloid ruft bei Hunden nach Injektion von 1—2 cg pro kg Tier energische Wrkg. auf den Bulbus und die Medulla oblongata hervor. Die vorherrschende Wrkg. ist eine depressive und paralysierende, zentraler Natur. Die subcutane Injektion (5%ige Lsg.) ruft lokale Anästhesie hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 154—57. [21/1.]) **ROMA.**

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Sator, *Über Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung.* Kleine Mengen Milchsäure befördern die Selbstgärung von in W. aufgeschlämmter Hefe; ebenso wirkt Essigsäure. Die Begünstigung ist also wohl nicht auf eine Vergärung der Milchsäure zurückzuführen, wie man erwarten sollte, wenn dieselbe als Zwischenprodukt der alkoh. Gärung zu betrachten wäre (BUCHNER und MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 620; C. 1905. I. 829). Andererseits hemmen steigende Mengen beider SS. in ganz gleicher Weise die Glucosegärung durch Hefe: Die gleich 100 gesetzte Vergärungsgeschwindigkeit einer reinen Glucose-lsg. sinkt in $\frac{1}{100}$ -n. Milchsäure-, bzw. Essigsäurelsg. auf 70, bzw. 69. Zu einer gärenden Glucose-lsg. zugesetzte Milchsäure wird, wie die Titration vor und nach der Gärung ergibt, nur zum sehr geringen Teil verbraucht (vergoren?). Aus den Resultaten ergibt sich, daß Milchsäure die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung nicht merklich erhöht und demnach nicht als Zwischenprod., sondern wahrscheinlich als Nebenprod. der alkoh. Gärung anzusehen ist, wie Vf. dies schon früher (J. Chem. Soc. London 89. 141; C. 1906. I. 1034) angenommen hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 123—26. 26/1. 1907. [17/12. 1906.] Burton-on-Trent.) **MEISENHEIMER.**

Leonid Iwanow, *Über die Synthese der phosphororganischen Verbindungen in*

abgetötenen Hefesellen. Vf. konnte früher feststellen (Travaux de la Soc. des Naturalistes de St. Pétersbourg 34. 1906), daß bei der Gärung der Preßhefe in reinem Zucker die anorganischen Phosphate derselben in organische Verb. übergehen. Im weiteren Verfolg dieser Tatsache zeigte es sich, daß bei Vers. mit Zymin und mit Hefanol schon nach 24 Stdn. beinahe 90% der gegebenen Phosphate in organische Verb. übergehen; die Konzentration des Zuckers auf die Umwandlung wie auf die Gärung bleibt in weiten Grenzen ohne Wrkg. Es ergab sich weiterhin, daß die Synthese, die der Phosphatmenge beinahe proportional ist, auch im Extrakt von gärendem Zymin oder Hefanol sehr heftig vor sich geht; gleichzeitig bereiteter Extrakt von nicht gärendem Zymin oder Hefanol zeigt hingegen keine Spur von der genannten Rk. — Fehlen die Zersetzungsprodd. des Zuckers, die bei der alkoh. Gärung gebildet werden, so findet keine Synthese statt. — Die fragliche Verb., die aus Phosphorsäure und den Zuckersetzungsprodd. synthetisiert wird, wurde mit einer gesättigten Lsg. von Kupferacetat niedergeschlagen, mit H_2S vers., die Fl. eingedampft. Die so gewonnene schwarze, harzige Masse enthält 14,4% P. Beim Trocknen im Vakuum wandelt sich die Fl. in eine dicke, sirupöse, dunkelbraune Masse. Die Fl. reduziert etwas FEHLINGsche Lsg. und Kupferacetat schon in der Kälte, sehr schnell beim Erhitzen. Phenylhydrazinverb. bildet kleine Büschel gelber Nadelchen, F. 140—142° unter Braunfärbung; ll. in h. W., A. Die Lsgg. sind inaktiv. Die Rkk. zeigen demnach, daß die Phosphorsäure in eine Aldo- oder Ketogruppen enthaltende Verb. eintritt. — Geht die Synthese in Glucose- oder Lävuloselsg. vor sich, dann wurde das Prod. mit verschiedenen (19,6—20%, bzw. 13,4—14,4%) Phosphorgehalt erhalten. Das Glucoseprod. gab mit Phenylhydrazin dieselben gelben Nadeln (F. 142°), das Lävuloseprod., glänzende, blaßgelbe Blättchen, F. 125°, ohne Zers. — Die Beständigkeit der Verb. gegen Zers. ist ziemlich groß. Stehen während einer $\frac{1}{2}$ Stde. mit 5% H_2SO_4 auf dem Wasserbade bewirkt keine, HNO_3 und $NaOH$ hingegen rasche Zers. — Essigsäure bewirkt auch bei sehr langem Erhitzen keine Zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 281—88. 26/1. 1907. [22/11. 1906.] St. Petersburg. Botan. Kabinett des Kais. Forstinstit.) ROMA.

Hermann Kaserer, Über einige neue Stickstoffbakterien mit autotropher Lebensweise. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. gelang der Nachweis eines Bacillus, der Ammoniak direkt zu Nitrat nitrifiziert. Vf. nennt denselben Bacillus nitrator, ein länglicher, mittelgroßer Bacillus, der Gelatine nicht verflüssigt. Er bildet dichte, weißliche Kolonien. Ein weiterer Bacillus, den Vf. Bacillus azotofluorescens nennt, führt die Oxydation von NH_3 unter Entbindung von freiem N aus. Der Bacillus ist ein starker Säurebildner und bildet einen fluoreszierenden Farbstoff. Dieser Bacillus ist nicht nur befähigt, in alkal. Fl. kohlen-saures Ammonium in Ameisensäure und N zu zerlegen und die Ameisensäure dann als Kraft- und Stoffquelle zu benutzen, sondern er ist auch befähigt, bei Abwesenheit von Stickstoffverbindungen, aus überschüssiger Ameisensäure und Luftstickstoff kohlen-saures Ammonium zu bilden und dies als Stickstoffquelle zu benutzen.

Vf. macht dann noch Mitteilungen über einen Bacillus, der Cyanide in Stickstoff und Kohlensäure zersetzt und durch Umkehrung dieser Rk. in zuckerhaltigen Lsgg. kräftig Stickstoff bindet. Vf. nennt diesen Mikroben Bacillus Hiltneri. Die Vorgänge der Oxydation des Ammoniaks sind der Oxydation des Wasserstoffs analog, worüber Vf. in früheren Veröffentlichungen Mitteilung gemacht hat (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 789—94; C. 1905. II. 980; Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 681—96. 769—75; C. 1906. II. 1211). Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, daß es Organismen gibt, die autotroph elementaren Stickstoff oxydieren können. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 10. 37—42. Wien. K. K. Hochschule f. Bodenkult.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Balland, Über die Verteilung des Schwefels in den Nahrungsmitteln. Der Schwefelgehalt im Weizen, Mais, Gerste und Roggen des Handels schwankt zwischen 0,027 bis 0,046%; im Hafer u. Buchweizen ist er etwas höher; grüne Gemüse (Karotten, Lattich, weiße Rüben, Porree, Kartoffeln) enthalten 0,092% S, 0,282% H_2SO_4 (Karotten) — 0,397% S, 1,210% H_2SO_4 (Porree), trockene Gemüse (Saubohnen, Bohnen, Linsen, Erbsen) 0,030% S, 0,092% H_2SO_4 (Linse) — 0,180% S, 0,550% H_2SO_4 (Bohne); vollkommen getrocknetes Fruchtfleisch von Aprikosen, Erdbeeren, Kirschen, Pfirsichen 0,012% S, 0,033% H_2SO_4 (Erdbeere) — 0,114% S, 0,353% H_2SO_4 (Pfirsich). (J. Pharm. Chim. [6] 25. 49—51. 16/1.) ROMA.

Giuseppe Teyzeira, Die Milchindustrie in Perugia. Die mittlere Zus. der Milch war a) aus Ställen der Stadt und b) aus Ställen des Landes: D¹². a) 1,032, b) 1,033. D. des Serums a) 1,0306, b) 1,0314; Fett a) 4,0, b) 3,6; Trockensubstanz a) 13,1, b) 12,9; W. a) 86,9, b) 87,1; Lactose a) 4,6, b) 3,9; Albuminoide a) 3,75, b) 4,0 und Asche a) 0,69, b) 0,72%. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 706—18. [Sept.] 1906. Perugia. Städt. chem. Lab.) ROTH-Göthen.

Friedrich Krüger, Über eine eigentümliche Veränderung der Milch durch Natron, resp. Kalklauge. CL. GAUTIER und A. MOREL teilten mit (C. r. de la Soc. de Biol. 60. 376), daß Kuh-, Esel-, Frauenmilch auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volumen 40%ig. NaOH oder KOH bei Zimmertemperatur sich in 24 Stdn. allmählich schön kirschrot färbt. Zum Zustandekommen der Rk. ist die gleichzeitige Ggw. eines Eiweißkörpers, wie Casein, und eines Kohlehydrats, wie Lactose, notwendig. Dieselben Veränderungen hat Vf. schon vor 12 Jahren beobachtet (Sitzungsber. der Dorpater Naturforscherges. 10. 432. 1894; Protokolle d. Naturforscher- u. Ärztenges. an d. Univ. Tomsk für das Jahr 1897—1898. S. 18). Die beschriebene Farbenänderung wird von einer NH_3 -Entw. begleitet. Die unterste Grenze für das Zustandekommen der Rk. ist ein Gehalt von ca. 1% NaOH; am schönsten erscheint die Färbung in den Proben, die 1—2% NaOH enthalten. Innerhalb 1—50° tritt die Rotfärbung der Milch um so schneller auf, je höher die Temperatur ist. Kochen, Gefrierenlassen, Dialysieren beeinflusst die Rk. nicht. Milchserum gibt die Rk. mit geringerer Intensität, nicht jedoch mit Ä. entfettete Milch. Zusatz von Essigsäure zur roten Milch verursacht einen plötzlichen Farbumschlag in Gelb oder Gelbbraun. Bei der spektroskopischen Unters. des roten Milchfiltrats, sowie der alkal. Legg. des aus ihm gewonnenen und mit W. ausgewaschenen Nd. (cf. Original) ist ein breites, aber schwaches und undeutliches Absorptionsband sichtbar; es beginnt bei der Linie C und geht bis E und darüber hinaus. Größte Intensität etwa bei λ 555 und 556. — Weitere Beobachtungen sprechen dafür, daß die beschriebene Farbenveränderung der Milch nicht durch das Zusammenwirken von einem Eiweißkörper (Casein, Albumin) und einem Kohlehydrat (Lactose) allein bedingt sein kann, sondern, falls diese überhaupt in Betracht kommen, gleichzeitig noch ein oder mehrere andere Bestandteile der Milch an ihr teilnehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 293—302. 26/1. 1907. [1/12. 1906.] Tomsk.) ROMA.

P., Über Sanella. Sanella ist eine aus Pflanzenfetten, besw. Pflanzenölen bestehende Margarine mit nahezu 70% Cocosfett. Das Prod. ist frei von tierischer Milch und schwach gesalzen. Die Unters. ergab folgende Werte: F. 21,5°, Tropfpunkt 21,0°, E. bei 15° nicht feststellbar, bei 16,8° tritt Entmischung in einen

öligem und körnigen Teil ein, SZ. 0,55, Jodzahl 36,82, REICHERT-MEISSELsche Zahl 6,50, KÖTTSTORFERsche Zahl 238,76, POLENSKESche Zahl 11,20, Refraktometerzahl bei 40° 42. Wassergehalt 9,036%, Rk. auf Sesam- und Baumwollsaamenöl positiv. Beim Erwärmen des wss. Anteils mit H_2SO_4 tritt Geruch nach HCN auf, jedoch war letztere S. durch die Berlinerblauk. nicht nachweisbar. Die Samella ist mit einem gelben Farbstoff, der nicht Orlean ist, gefärbt. (Pharm. Zentr.-H. 48. 16. 3/1. 23. 10/1.) DÜSTERBEHN.

Konr. Wedemeyer, Njave-Butter. *Njari-Öl* oder *Njavebutter* stammt von den (aus Westafrika importierten) Samen eines zur Familie der Sapotaceae gehörenden Baumes. Der Samen liegt in einer harten, braunen Samenschale; sein Gewicht beträgt mit Schale zwischen 10—15 g (Schale etwa 33%). Der Samen ist von einer zum größeren Teil zerstörten Samenhaut umgeben. Das Fleisch des Samens ist bei gesunder Ware weiß, bei ransiger mehr gelb. Mit Ä. lassen sich etwa 50%, eines bei Zimmertemperatur festen weißen Fettes extrahieren von schwach ransigem Sheabutter ähnlichem Geruch. In dem geschm. Fett beginnen bei 31° Ausscheidungen, und bei 19° erstarrt die M. butterartig. In dem extrahierten Fleisch der Nüsse waren 19,74% Protein vorhanden, die Rückstände schmeckten zusammensiehend widerlich bitter. Konstanten der Njave-Butter: D⁴⁰. 0,8979, Jodzahl 56,1, VZ. 185,3, SZ. 38,1, Hehnersahl 96,1, REICHERT-MEISSELsche Zahl 1,2, MAUMENÉ-Zahl 55°, Acetylzahl 13,4, Unverseifbares 3,66%. Refraktion am ZEISSschen Butterrefraktometer bei 40° 52,0. — Konstanten der Fettsäuren: E. 44,1°, F. im Capillarröhrchen 46,6° und Sättigungszahl 201,7. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 35—36. Febr. Bremen.) ROTH-Cöthen.

B. Haas, Österreichische Naturweine von den Ernten der Jahre 1904 u. 1905. Vf. teilt die Resultate der Unters. von 177 Weinen verschiedener Provenienz mit. Wie in der früheren Publikation (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 301—33; C. 1905. II. 1192) wurden wieder bestimmt: D¹⁵, A., Trockenextrakt, freie u. flüchtige SS., freie Weinsäure, Weinstein, Glycerin, Asche u. Nitrate, deren Mengenverhältnisse aus den beigegebenen Tabellen ersichtlich ist. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 10. 1—26. Jan. Wien. Weinabt. der landw.-chem. Vers.-Stat. BRAHM.

H. Pellet, Über die Gegenwart von Salicylsäure in den Tomaten: Eine Frage für die Experten. In Anknüpfung an die Arbeit von FORMENTI und SCIPIOTTI (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 283; C. 1906. II. 1517) und die Vorschläge von FERREIRA DA SILVA auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom, befürwortet Vf. 10 mg als gewöhnliche Grenze für den Salicylsäuregehalt im kg anzusehen, aber noch 15—20 mg zuzulassen, da zu einer wirklichen Konservierung mindestens 30 mg zugenommen werden müßten. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 10—12. 15. Jan.) DETTRICH.

Agrikulturchemie.

Frederick J. Alway, Untersuchungen über die Böden des nördlichen Teiles des großen Ebenengebietes: Die zweite Steppe. Das Ebenengebiet an der Nordgrenze der Vereinigten Staaten besteht aus drei Prärien oder Steppen. Die zweite Steppe umfaßt den westlichen Teil des eigentlichen Steppengebietes von Canada. Dieses Gebiet ist durch hohe Ernteerträge in Weizen, Hafer, Gerste, Erbsen u. Kartoffeln ausgezeichnet. Als Ursache dieser hohen Ernteerträge ist angenommen worden, daß der durch den strengen Winter jener Gegenden bis in große Tiefe gefrorene Boden während der Sommermonate nicht vollkommen auftaut, und daß dadurch

der Untergrund reichlich mit W. versehen bleibt. Vf. zeigt, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr die Feuchtigkeit von den Regenfällen des vorangegangenen Sommers im Untergrund angesammelt bleibt. Die Oberflächenböden sind reich an Stickstoff, und sowohl Oberboden wie Untergrund sind mit Kali und Phosphorsäure reichlich versehen. Der Untergrund enthält sehr viel Carbonate. Die Wurzeln der Cerealien und Gräser dringen auch in Jahresschichten mit ungewöhnlich starken und wohl verteilten Regenfällen bis in eine Tiefe von 5–6 Fuß in den Untergrund ein. Die Gesamtausbeute an Trockensubstanz bei Weizen, Hafer und Gerste variiert mit der Regenmenge der Wachstumsperiode, steht aber in noch näherer Beziehung zu der gesamten ausnutzbaren Feuchtigkeit einer Wachstumsperiode. Beim Weizen ist die Körnerausbeute von gebrachten Feldern vollkommen unabhängig von der Regenmenge im Juli und August, wenn im Mai und Juni reichlich Regen gefallen ist. Bei Unters. über die Fruchtbarkeit der Böden der zweiten Steppe ist es notwendig, die Zus. des Bodens bis in eine Tiefe von 5–6 Fuß zu ermitteln. Die relative Fruchtbarkeit verschiedener Gebiete scheint mehr von der Natur des Untergrundes abzuhängen, als von der des Oberbodens. Letzterer ist im allgemeinen reich genug, um sehr große Ernten hervorbringen zu können, wenn die Feuchtigkeitsbedingungen günstig sind. (Amer. Chem. J. 38. 580–94. Dez. 1906. Nebraska. Chem. Lab. of the Nebraska Wesleyan Univ.)

ALEXANDER.

Frederick J. Alway u. Ross A. Gortner, *Studien über die Böden des nördlichen Teiles des großen Ebenengebietes: Die dritte Steppe*. Die dritte Steppe erstreckt sich von den Abhängen der Rocky Mountains bis zum Nordarm des Saskatchewan River u. umfaßt Teile von Alberta u. West-Saskatchewan. Zahlreiche Alkaliseen ohne Ausfluß bilden die Verdampfungsbecken eines großen Teiles der Abflüsse. Das Wasser des größten dieser Alkaliseen, des Old Wives Lake, wurde analysiert. Es hat D^{20} 1,018 und hinterläßt bei 180° getrocknet, 27,7055 g pro l, die hauptsächlich aus Natriumsulfat bestehen. Die Steppe ist durch viel hellen Sonnenschein ausgezeichnet. In Verbindung damit ist es bemerkenswert, daß farblose Gläser, die auf dieser Steppe einige Zeitlang dem Sonnenschein ausgesetzt werden, eine tief violette Färbung annehmen. Die Natur des Bodens ist so verschieden, um Verallgemeinerungen zu gestatten. Im allgemeinen ist der Boden sandiger, als der der zweiten Steppe. Böden, die der weiten Grasebene an der Westgrenze entnommen waren, wurden analysiert. Die Oberböden sind reich an Stickstoff, Kali und Kalk und sind gut mit Phosphorsäure versehen. Der Untergrund unterscheidet sich von dem Oberboden hauptsächlich durch den bedeutenden Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonaten und einen etwas kleineren Kali-gehalt. Beide enthalten beträchtliche Mengen wasserl. Salze, die teilweise durch Auslaugung in die Niederungen geführt sind u. zu strichweiser B. vom Alkaliland Veranlassung gegeben haben. Der Untergrund enthält eine ziemlich große Menge Mangan, was aber zweifellos mit der Färbung auf der Oberfläche liegender Gläser nichts zu tun hat. (Amer. Chem. J. 37. 1–7. Jan. 1907. [Juli 1906.] Nebraska. Chem. Lab. of the Nebraska Wesleyan Univ.)

ALEXANDER.

G. Ampola u. Sante de Grazia, *Die Denitrifikation des Erdbodens*. Erneute Verss. der Vf. haben die früheren Ergebnisse von AMPOLA (Gas. chim. ital. 34. II. 301; C. 1905. I. 115) bestätigt. Calciumnitrat erwies sich durchweg als überlegen dem Natriumnitrat. Stroh gibt im Vergleich zur Grünfrucht niedrigere Resultate, weil die in ihm enthaltenen Kohlehydrate schwerer angegriffen und humifiziert werden als die in den frischen Pflanzensubstanzen. In gleicher Weise erklärt sich auch die bessere Wrkg. des im Boden bereits verfaulten Strohs. Verss. mit verschiedenen Düngern von Pferden, Kühen und Schafen bestätigten die Resultate von

MAERCKER (FÜHLINGS landw. Ztg. 1898. 131), daß am nützlichsten Schafmist, dann Kuh- und zuletzt Pferdemist ist. Stalldünger (Faeces und Stroh) ergaben fast dieselben Wrkgg. wie Stroh allein. Die angeblichen Gefahren beim Gebrauch von Stalldünger sind ganz unbegründet, wenn man ihn in möglichst faulem Zustande verwendet und mit dem Ausstreuen von Nitraten wartet. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 593—609. 1906. Portici. Agrikulturchem. Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Köck, *Über Versuche zur Bekämpfung der Plasmospora Cubensis*. Bei Vers. über Bodendesinfektion bewährte sich am besten das Aufgießen einer 0,8%igen Formaldehydlsg. (d. i. 200 ccm 40%iges Formaldehyd auf 10 l W.) pro qm. Der Ernteertrag wurde gesteigert. Es dürfte die Bodendesinfektion als Vorbeugungsmittel gegen die Schädigung durch Plasmospora Cubensis ins Auge zu fassen sein. Die Verss. werden fortgesetzt. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 10. 27—31. Jan. Wien. K. K. Landw. bakter. u. Pflanzenschutz-Stat.) BRAHM.

G. A. Calabrese, *Über den Düngewert des Schlammes von Hanfrösten*. Im Gebiet von Ferrara und Bologna wird dieser Schlamm von den Landwirten benutzt. Derselbe enthält nach Analysen des Vf. lufttrocken im Mittel 0,5 ammoniakalischen und organischen N, 0,33 P_2O_5 und 0,55 K_2O . Der Wert entspricht etwa dem des Mists. Das Wasser von Hanfrösten enthielt nur 0,0023% Gesamt-N und 0,008 P_2O_5 neben Spuren von K und Nitraten, so daß ihm kaum ein Düngewert zuschreiben ist. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 618—22. 1906. [Dez. 1905.] Ferrara. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Sante de Grazia u. S. Caldieri, *Einfluß einiger Dünger auf die unmittelbare Zusammensetzung der Roggensamen*. Vf. ziehen folgende Schlüsse: Das Verhältnis von Asche und Fettsubstanz in den Roggensamen bleibt fast konstant, ganz unabhängig von der Düngung, ob N- oder K-Düngung. Ammoniumsulfat und besonders Natriumnitrat erhöhen den Gehalt an Albuminoiden, ebenso, aber weit weniger wirksam, sind KCl und K_2SO_4 . Zucker und Dextrin erleiden fast gar keine Veränderung; der Stärkegehalt wird durch alle untersuchten Salze [KCl, K_2SO_4 , $NaNO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$] erhöht; KCl ist am wirksamsten in dieser Hinsicht, K_2SO_4 steht nicht nur ihm, sondern auch den andern Salzen nach. Die eigentliche Cellulose (löslich in Schweitzerreagens) nimmt unter der Einw. jeder der 4 Dünger ab, wie überhaupt die für die tierische Ernährung so gut wie unnützen Substanzen durch die Salze, besonders durch KCl, am wenigsten durch K_2SO_4 , vermindert wurden. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 514—28. 1906. [1905.] Portici. Agrikulturchem. Lab.) ROTH-Cöthen.

Sante de Grazia, *Einwirkung der das in der Landwirtschaft gebrauchte Natriumnitrat verunreinigenden Salze auf die Vegetation und auf das Produkt von Bogen*. Das zu Verss. im Jahre 1903 und 1905 benutzte käufliche unreine Natriumnitrat enthielt in % 15,0, bzw. 15,41 Salpeterstickstoff, 0,31, bzw. 0,4 K_2O , 0,21, bzw. 0,14 CaO, 0,33, bzw. 0,35 MgO, 0,41 bzw. 0,2 SO_3 , 0,56, bzw. 0,37 Cl, sowie Spuren von Jod. Vf. zeigt, wie alle diese Verunreinigungen, jede für sich, nach Unterss. verschiedener Forscher von Vorteil für die Pflanzen sind. Die bisherigen Verss. des Vf. auf dem Versuchsfeld ergaben auch durchweg eine günstigere Wrkg. beim Roggen mit dem unreinen Salz als mit reinem $NaNO_3$, ohne daß Vf. bisher den Einfluß der einzelnen Verunreinigungen feststellen konnte. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 529—42. 1906. Portici. Agrikulturchemisches Lab.) ROTH-Cöthen.

Th. Remy, *Deutsche Nitragin- und amerikanische Nitrokulturen als Insektizide für Hülsenfrüchte*. Bei der bakteriologischen Prüfung konnten in den mit Nitro-

kulturen hergestellten Impfabrühen keine Knöllchenbakterien gefunden werden. Bei den durchgeführten Wasserkulturenverss. bildeten die mit Nitrokulturen geimpften Hülsenfrüchte überhaupt keine Knöllchen, während die mit Nitragin geimpften, im übrigen aber gleich behandelten Pflanzen eine sehr starke Knöllchenbildung aufwiesen. Bei den Gefäßverss. mit pasteurisiertem Sande und pasteurisierter Erde blieben die Nitrokulturen ebenfalls völlig wirkungslos, während die Nitraginkulturen unter denselben Bedingungen wiederum ausgesprochene Wrkgg. ausüben vermochten. Der Befund macht es gewiß, daß Knöllchenbakterien auch in Amerika das Austrocknen ohne Einbuße an Wirksamkeit ebensowenig ertragen, wie hier. Von einer Verwendung der amerikanischen Nitrokulturen zur Hülsenfruchtimpfung sind deshalb Erfolge nicht zu erwarten. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 660—73. 28/12. 1906. Bonn. Inst. f. Bodenlehre und Pflanzenbau an d. K. landw. Akad.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Die Untersuchungsmethoden der Silicateschmelzen*. DAY u. SHEPHERD haben (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 265; C. 1906. II. 1730) die vom Vf. gewählte optische Untersuchungsmethode der FF. von Silicateschmelzen als subjektiv bezeichnet. Vf. erklärt, die objektive thermische Methode liefere nur bei Silicaten mit scharfem F. gute Resultate, die alsdann z. B. beim Wollastonit mit denen seiner optischen übereinstimmten, bei Silicaten mit nicht scharfem F. versage die thermische Best., und man müsse der optischen den Vorzug geben. (Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1907. 1—2. 1/1. Graz.) HAZARD.

Franz Neugebauer, *Die Krystalltracht von einfachen Krystallen und Karlsbader Zwillingen des Orthoklasses*. Wenn man bei einem Krystall die doppelten absoluten Zentraldistanzen der Flächen M, P, γ mißt, den Durchmesser einer dem Krystall an Volumen gleichen Kugel bestimmt und mit ihm in jene Zentraldistanzen dividiert, so mißt man damit den Krystall gewissermaßen mit seinem eigenen Maßstab, kann die erhaltenen Werte als relative Zentraldistanzen bezeichnen und in ihnen die Wachstumskonstanten des Krystalls sehen. Nach dieser von BECKE angegebenen Methode wurden die Wachstumskonstanten der einfachen Krystalle und Karlsbader Zwillinge vieler Orthoklasvorkommnisse bestimmt und mit deren Hilfe untersucht, in welcher Weise sich der Einfluß der Zwillingsbildung äußert. Die Arbeit soll mit Berücksichtigung der chemischen Zus. der Magmen fortgesetzt werden. (TSCHERMAKs Mitt. [2] 25. 413—48. Jan.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Zeolithstudien*. Vf. schließt sich im allgemeinen TAMMANN, an, nur möchte er die Zeolithe wegen der Diskontinuitäten in den Entwässerungskurven nicht als feste Legg. auffassen, eine eigentümliche Ähnlichkeit findet er im Verhalten des Wassers bei den Zeolithen und den Hydrogelen. *Heulandit* vom Teigarhorn, dessen Analyse auf die Formel $R_2Al_4Si_4O_{24} \cdot 12H_2O$ führte, gab durch 25-stündiges Kochen in W. $\frac{1}{10}$ seines Pulvers in Legg., wurde er aber erst bei 800° entwässert, so löste sich nur noch $\frac{1}{100}$. Über Schwefelsäure in trockener Luft gab er anfänglich rasch W. ab, nach 310 Stunden (6,08%) aber hörte die Gewichtsabnahme auf. Bei der Erhitzung sowohl in trockener wie in feuchter Luft entspricht jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand, der rasch erreicht wird, in feuchter Luft entweicht weniger W., und zwar ist die Differenz des Wasserverlustes in trockener und feuchter Luft bei 230—240° am größten und wird sowohl darüber wie darunter kleiner. Beim Thomsonit wurde diese Differenz mit dem Steigen der

Temperatur immer größer. Was die Wiederaufnahme des verlorenen W. anlangt, so nimmt bis 245° erwärmter Heulandit alles W. wieder auf. Von 300° an nimmt jedoch die Aufnahmefähigkeit für W. rasch ab, und zwar um so rascher, je höher der Heulandit erhitzt wird. In trockener Luft erhitzt, nimmt das Mineral das W. wesentlich langsamer auf, als in feuchter Luft erwärmt. Wird bei 750° alles W. angetrieben, ohne daß Schmelzung erfolgt, so erfolgt auch nach 6 Monaten über W. keinerlei Gewichtszunahme. Beim Thomsonit wird das W. viel langsamer aufgenommen und die Aufnahmefähigkeit schon bei viel niedrigerer Temperatur fast auf Null reduziert. Wiederholtes schwaches Erhitzen beeinflusst den Verlust und die Wiederaufnahme des W. nicht, das Gegenteil aber ist der Fall, wenn die Erhitzung so weit getrieben wird, daß Verminderung der Wiederaufnahmegeschwindigkeit eintritt. Bei gleicher Temperatur ist die Länge der Erhitzung auf die Menge des wieder aufgenommenen W. von Einfluß. Die Art und Weise der Entwässerung bestimmt schließlich nicht nur die Änderung der optischen Eigenschaften, sondern auch die Geschwindigkeit, mit welcher der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird. Für die Konstitution der Zeolithe ergibt sich nach alledem, daß dieselben sich wesentlich von den Hydraten unterscheiden, z. B. schon durch den Umstand, daß nicht ein bestimmter Wasserverlust, sondern eine gewisse Temperatur die optischen Eigenschaften in bestimmter Weise beeinflusst. Gegen die Annahme von festen Legg. spricht die plötzliche Änderung im Verlauf der Kurven für die Entwässerung u. die Wiederaufnahme des W. bei einer bestimmten Temperatur. Eine große Ähnlichkeit besteht im Verhalten des W. zwischen den Zeolithen und den Hydrogelen, zu letzteren möchte Vf. jene stellen und führt Gründe dafür an, daß der kristallisierte Zustand bei den einen, und der amorphe bei den anderen nicht gegen diese Annahme spricht. (Mem. Acad. d. Lincei. Cl. sc. fis., mat. e nat. [5] 5. 334—73. 1905; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 337—41. 12/1. Referent BAUER.)

HAZARD.

F. CORNU, *Über den Pleochroismus mit basischen Farbstoffen angefarbter Silicate*. Die doppeltbrechenden der von SUIDA (Monatshefte f. Chemie 25. 1107; C. 1905. I. 128) mit basischen Anilinfarbstoffen gefärbten, saure Hydroxylgruppen enthaltenden Silicate erwiesen sich als pleochroitisch geworden. Dadurch wird erhärtet, daß jenes Färben ein chemischer Vorgang, keine bloße Adsorption ist. Geprüft wurden Serpentin, Serpentin, Muscovit, Leukophyllit und Lepidolith. Das Absorptionsschema war unabhängig von dem gewählten Färbmittel u. schien mit dem den Mineralien eigentümlichen, ursprünglichen Absorptionsschema zusammzufallen. Bei verschiedenen mit gleichen Farbstoffen angefarbten Mineralien kehrten die gleichen oder doch sehr ähnliche Absorptionstöne wieder. (Tschermaks Mitt. [2] 25. 453—55. Jan.)

ETZOLD.

Percy E. Spielmann, *Ursprung des Gagats*. In Yorkshire wird der Gagat von Bitumen, Petroleum und Gas begleitet. Für diese drei Stoffe hält Vf. den Ursprung aus pflanzlichem Material für höchst wahrscheinlich, und zwar vielleicht unter Mitwirkung von radioaktiven Substanzen oder Bakterien, sicherlich aber von Aluminiumsalzen (Sulfat!). Der Gagat von Yorkshire dürfte ein Stadium der allmählichen Entwicklungreihe zwischen Holzgagat und reinem Bitumen sein, in dem Petroleum vorhanden ist. Fossilien oder andere Mineralien sitzen stets auf dem Gagat, niemals in ihm, hat er noch Struktur, so ist es die von Coniferen, deren Jahresringe gelegentlich nur noch erkennbar sind. Nach alledem hält Vf. den Gagat für ins Meer gespültes, von Schlamm bedecktes, langsam zersetzt Holz. Gelangen Vegetabilien in Sand, so ist die Zers. eine raschere, gründlichere, Öle und Gase entweichend, es entsteht weicher Gagat (soft jet), ein mehr der Kohle ähnliches Prod. (Chem. News 94. 281—83. 14/12. 1906.)

ETZOLD.

John Geddes McIntosh, *Ursprung des Gagats*. Vt. weist darauf hin, daß der Gagat durch Reiben stark elektrisch wird, und meint infolgedessen, derselbe dürfte gleich dem Bernstein von Harz herkommen. Auch für das Petroleum sucht er denselben Ursprung unter Hinweis auf Kautschuk, Gummi und Guttapercha wahrscheinlich zu machen. (Cem. News 94. 314—15, 23/12. 1906. Cubitt Town.)

ETZOLD.

G. R. Lindsey, *Brookit im Eisenstein von Cleveland*. Außer Anatas wurden in dem Eisenstein rechteckige dicke Tafeln oder an beiden Enden zugespitzte winzige Kryställchen von Brookit aufgefunden. (Mineralogical Magazine 14. 96—98; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 329. 12/1. Ref. BUSZ.)

HAZARD.

H. Sjögren, *Einschlüsse in einem Gangquarz von Salangen in Norwegen*. Ein milchweißer Gangquarz stank beim Zerschlagen kräftig, im Dünnschliffe wurden zahlreiche, mit einer Fl. erfüllte Hohlräume von der Form negativer Quarzkrystalle beobachtet und die Fl. als *Mercaptan*, genauer *Methylendisulfid*, $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SCH}_3$, bestimmt. Die Verb. entsteht hauptsächlich bei Fäulnisprozessen, und ihr primäres Auftreten in paläozoischem Quarz legt nahe, auch für jene alten Perioden die Existenz von Bakterien anzunehmen. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandlingar 27. 118 bis 116; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 363. 12/1. Ref. DERCKE.)

HAZARD.

J. H. L. Vogt, *Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen*. Die Fortsetzung der TSCHERMAKS Mitt. [2] 24. 437; C. 1906. I. 1903 begonnenen Artikelserie berichtet über die Krystallisationsvorgänge der „granitischen“ Eruptivmagmen, besonders über die Zus. der binären Eutektika Qu : Or, Qu : Ab und des ternären Eutektikums Qu : Or : Ab, bzw. Qu : Or : Ab + An. Es wird nachgewiesen, daß im Quarz-Feldspateutektikum der Druck keinen großen Einfluß hat, ferner werden die Krystallisationsvorgänge in wesentlich aus Qu, Or u. Ab + An bestehenden Magmen beleuchtet, u. schließlich wird die Krystallisation des Quarzes aus Magmen u. der hydatopyrogene Charakter der Magmen erörtert. (TSCHERMAKS Mitt. [2] 25. 361—412. Jan. Christiania.)

ETZOLD.

Fr. Slavik, *Zwei Kontakte von mittelböhmischen Granit mit Kalkstein*. Auf der Höhe Obora bei Kocerad ist ein Kalkstein durch Granit metamorphosiert worden. Jener führt accessorisch Graphit, Pyrit, Chondroit, Prehnit, farblosen Glimmer, Chlorit und ein serpentinartiges Mineral mit negativem Charakter der Faserichtung, eine Partie besteht aus langen Calciten, Quarzsäulen u. schmutzgrünem Chlorit. Die als *Erlane* bezeichneten Kalksilicathornfelse wechseln ihre Beschaffenheit von Stelle zu Stelle, enthalten Diopsid, Anorthit, Zoisit, Klinoisit, Granat, grüne Hornblende u. Idokras, besitzen teils Pflaster-, teils aber auch porphyrische Struktur. Die Analyse führt auf ein fast äquimolekulares Gemisch von Anorthit u. eisen- u. kalkreichem Diopsid. Bei den porphyrischen Partien hat augenscheinlich SiO_2 -Zufuhr stattgefunden. Der Granat ist jünger als andere Gemengteile u. augenscheinlich aus ihnen entstanden. — Bei Lang-Lhota, unweit Neveklov sind die Erlane stets dicht, auch hier ist der Granat das Prod. der stärkeren Metamorphose, außer Diopsid, Plagioklas und Granat tritt Biotit, Orthoklas, Skapolith, Oligoklas, Quarz, auch Wollastonit und Tremolit auf. Durch endomorphe Veränderung sind im Granit *Pyroxenophite* in Schlieren als Randfacies oder in Gängen entstanden. Der Pyroxen derselben ist ein Salit und mit Orthoklas, Oligoklas, grünlichbrauner Hornblende, Biotit, Quarz, Titanit, sowie (selten) Muscovit vergesellschaftet. Calcit u. Prehnit sind sekundär. (Abh. böhm. Akad. d. Wiss. 1904. Nr. 12; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 360—61. 12/1. Ref. SLAVIK.)

HAZARD.

Ferruccio Zambonini, *Über den metamorphosierten Gabbro der Bocca Bianca im Susstale*. Vf. untersuchte die Umwandlung von Gabbro in Prasinit namentlich chemisch. 1. Die am wenigsten umgewandelten Gabbros stellen sich als weiße M. (Plagioklas [Albit], Amphibol [heller *Diallag*, Analyse 5], Chlorit, Epidot, Zoisit, Klinozoisit) dar. — 2. In weiteren Stadien ist der Diallag verschwunden, durch einen Filz von Amphibolnadelchen ersetzt unter mehr oder weniger vollständigem Beibehalten der Form. Der helle Teil des Gesteins bildet alsdann Augen zwischen den Individuen des uralitisierten Amphibols. Manchmal werden solche Gesteine schieferig. — 3. In einem vorgeschrittenen Umwandlungsstadium besteht das Gestein vorwiegend aus Zoisit, dann aus Albit. Fleckenweise herrscht grauer, etwas grünlicher Chlorit, begleitet von Zoisit, Epidotkörnern u. Amphibolnadelchen vor. Lokal sieht man reichlichen Sericit. — 4. Die typischen Prasinite endlich sind Amphibolprasinite und bestehen aus Albit (D. 2,62) mit reichlichen Einschlüssen, Aktinolith, Zoisit, Klinozoisit, Epidot, Chlorit, Rutil, Titanit, Apatit, sericitähnlichem Glimmer, Granat, Pyrit, Calcit u. Quarz. Lawsonit wurde in keinem der Gesteine gefunden. In manchen der Prasinite findet sich nahe an Lithoklasen und Quarzadern *Glaukophan* (Analyse 6), der durch seinen verhältnismäßig hohen Gehalt an ursprünglichem W. auffällt. Aus den Analysen 1–4 geht hervor, daß sich bei dem Übergang des Gabbros in Prasinit die chemische Zus. nicht unbeträchtlich ändert. Der Eisengehalt nimmt zu, das Verhältnis $\text{CaO} : \text{MgO}$ ändert sich zugunsten von MgO. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in einem Substanzumsatz mit dem Äußeren zu suchen (Decalcifikation, Umwandlung des basischen Feldspates der frischen Gabbros in Albit). Druck kann höchstens bewirkt haben, daß das W. über 100° fl. erhalten, und dessen Lösungsvermögen erhöht worden ist.

											H_2O	
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	unter	über 110°
1.	48,03	0,33	22,76	1,50	1,10	0,18	20,24	5,49	1,61	0,48	0,12	1,55
2.	45,86	0,33	23,27	1,19	1,49	0,17	14,91	6,60	2,32	0,49	0,15	2,67 ¹⁾
3.	43,89	—	25,37	1,87	1,90	—	11,99	8,35	2,32	0,20	0,11	4,17 ²⁾
4.	47,11	0,41	19,15	3,06	4,79	0,22	9,69	9,88	2,52	0,37	0,08	3,38
5.	49,47	0,35	7,28	0,88	3,10	0,51	20,85	15,14	0,62		0,10	0,65 ³⁾
6.	56,72	—	12,47	2,40	8,10	Sp.	2,11	9,50	5,88	0,33	0,19	2,72

¹⁾ dazu 0,25 CO_2 . — ²⁾ dazu 0,12 CO_2 . — ³⁾ dazu 0,60 Cr_2O_3 .

(N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 105–33. 12/1. Neapel.)

HAZARD.

J. A. Bownocker, *Vorkommen und Ausbeutung des Petroleums und natürlichen Gases in Ohio*. Petroleum und Gas kommen in Ohio im Untersilur (Trentonkalk), Obersilur (Clintongruppe, Helderbergkalk), Devon (nur Gas), Unter- u. Obercarbon vor. Das reichliche V. in Vergesellschaftung mit Kohlenflözen im Carbon spricht gegen MONKE und BEYSSHLAG (Z. f. prakt. Geologie 13. 1–5. 65–69. 421–26; C. 1906. I. 497), welche meinen, das Petroleum käme nur selten und spärlich mit Steinkohlen vor und könne genetisch nicht mit letzterem zusammenhängen. Vf. schließt sich keiner der organischen Theorien ausdrücklich an, meint aber, daß sowohl tierische wie pflanzliche Reste als Ausgangspunkt des Erdöls in Betracht kommen müssen. Absolut salzwasserfreie Erdöl- u. Gasvorkommnisse sprechen auch gegen einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Erdöl u. Salzwasser. Schließlich mißt Vf. auch der Antiklinaltheorie keine generelle Bedeutung bei. (Geological Survey of Ohio [4] Bull. 1; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 386–90. 12/1. Ref. ZEISER.)

HAZARD.

H. Potonié, Über recenten Pyropisssit. DENHARDT beobachtete das gelbe Wachsharz am Mittellauf des Tawa in Wito (Brit.-Ostafrika). Es bildete auf beiden Ufern einen weißen, fast stets horizontalen, 10–50 cm dicken, 200–600 m langen Streifen in den senkrechten Wänden eines roten Lehmes. Wie es dahin gelangt ist, ist unbekannt. Vielleicht ist es auf die dort wachsenden Sarcocaulonarten zu beziehen. Dasselbe Material ist der früher im Zeitz-Weissenfelder Becken gewonnene Pyropisssit, den Lagerungsverhältnissen nach eine Strand- oder Ufertrift. Das schwer zersetzbare Wachsharz bleibt beim Verwesungsprozeß der Pflanzen unverändert zurück. Auch in recenten verwesenden Torfen reichern sich die harzigen Bestandteile an. Vf. denkt sich also bei autochthoner Entstehung den Zeitz-Weissenfelder Pyropisssit als das nach der Verwesung übrig gebliebene Wachsharz der Pflanzen, die unter Vertorfungs- u. Fäulnisbildungen die Braunkohle (Feuerkohle) geliefert haben. Zwischen beiden liegt die sogen. Schwelkohle. Pyropisssit, Schwelkohle u. Braunkohle gehen allmählich ineinander über. Dagegen nahm v. FERRSCH an, das Harz sei auf dem W. geschwommen und habe sich in besonderen Lagen abgesetzt, die Braunkohlen aber seien allochthon entstanden. Vf. nennt den recenten Pyropisssit *Denhardtii*. (Z. Dtsch. Geol. Ges., Monatsberichte, 1906. 255–59; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 347–48. 12/1. Ref. BAUER.) HAZARD.

G. Magri, Über die Radioaktivität des Thermalschlammes aus den Bädern von Lucca (Toscana). (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 111; C. 1906. I. 1314.) Dem Vf. stehen 1600 g trockener Schlamm zur Verfügung, von denen $\frac{1}{2}$, in h. Königswasser gel. werden. Das Gelöste wird zur Trockne eingedampft, mit verd. HCl aufgenommen, das Ferrisalz wird durch schweflige S. reduziert, wobei sich unl. Sulfate bilden. H_2S fällt As_2S_3 und wenig PbS. Im Filtrat ist keine Borsäure vorhanden. Beim Behandeln mit Chlor bilden sich nochmals unl. Sulfate. Mit NH_4OH fällt viel Eisen, neben etwas Mn, Al, SiO_2 und Spuren von Phosphaten. Die Fällung wird wiederholt. MnS u. $CaCO_3$ werden in der üblichen Weise gefällt. Der Mg, Na und K enthaltende Rückstand ist gering. Mehr als 69% des Schlammes ist SiO_2 . Alle Ndd. werden mit Pechblende in Bezug auf ihre Aktivität verglichen. Aktiv sind nur die ersten Fällungen bis zum ersten Ammoniakniederschlag. Die Zerstreung des Pecherzes ist 1600 Volt pro Stunde, die des Schlammes 338, die des NH_4OH -Nd. ebenso, die des As_2S_3 (+ PbS) 943, die ungel. gebliebene Kieselsäure u. die bei der Reduktion des Fe^{III} ausgefallenen Sulfate sind nur sehr wenig aktiv. Aus der Verteilung der Aktivität muß man auf die Ggw. von Polonium oder Radioblei, von Aktinium oder Thorium und von Radium schließen. Beim Lösen des Schlammes in Königswasser werden aktive Gase entwickelt. Der Abfall läßt auf die Ggw. von Radium und Thorium schließen. Die Gase sind weit weniger aktiv als der getrocknete Schlamm. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 699–704. [2/12. 1906.] Pisa. Chem. Lab. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Henrich, Beiträge zur Kenntnis der Fumarolentätigkeit. II. Vf. baut seine Z. f. angew. Ch. 19. 1326; C. 1906. II. 907 entwickelte Hypothese über Fumarolenbildung weiter aus. Er wies durch Extrahieren der Lava mit W. im Soxhletapp. nach, daß sie mehr als 1% Alkalichlorid enthält. Durch Erhitzen im Verbrennungsröhr wurde der Nachweis erbracht, daß sowohl NaCl wie KCl in überhitztem Wasserdampf flüchtig sind. Beim Sublimieren von Chlorammonium über glühende Lava werden die Sublimate bei genügend hoher Temperatur durch Fe-Verbb. gefärbt. Wenn Fumarolen bei der letzten Vesuverruption 3 Wochen nach dem Ausstreten der Lava weiße Krusten von Chlorammonium mit 1–2% NaCl + KCl absetzten, so erklärt sich das nach vorstehendem damit, daß überhitzte Wasserdämpfe

die Lava durchstreichen, die in ihr enthaltenen Chloralkalien lösen und beim Austritt aus der h. Region absetzen. (Z. f. angew. Ch. 20. 179—81. 1/2. Erlangen.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Mineralische Zusammensetzung des Staukegels der Montagne Pelée*. Während sich Vf. auf Martinique aufhielt, u. noch lange nachher, war der merkwürdige Staukegel samt der ihn krönendem Felsnadel unszugänglich, auf seine Zuspitze konnte daher bloß aus fern von ihm gemachten Aufsammlungen geschlossen werden, über die Vf. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 792; C. 1904. I. 1422 berichtet hat. Es war anzunehmen, daß der Kern aus Andesit mit mehr oder minder vollkommen körniger quarzführender Grundmasse bestünde, um den sich eine Hülle quarzfreien, mikrolithischen, tridymitreichen Andesits legte. Letztere mußte von mehr oder weniger glasigem Andesit durchdrückt und einmal abgekühlt baldiger Abtragung ausgesetzt sein. Jetzt ist der Staukegel zugänglich, und Vf. in der Lage, über von demselben durch GUINOISEAU abgeschlagene Stufen zu berichten. Es zeigt sich, daß die Stücke, welche von der Basis des Staukegels am alten Kraterand stammen, am wenigsten krystallin, schwach mikrolithisch, arm an Tridymit u. quarzfrei sind, und daß von da nach dem Gipfel hin der Andesit stark mikrolithisch, hochkrystallin, reich an Tridymit und quarzführend ist; dabei läßt sich aber keinerlei gesetzmäßige Aufeinanderfolge der einzelnen Typen der ganzen Gesteinsreihe feststellen. Hiernach ist also die vorausgesetzte Kappe bereits verschwunden, offenbar demnach sehr dünn gewesen, so daß die Gesteine mit quarzreicher Grundmasse fast an der freien Luft entstanden sind. Die wiederholt emporgewachsenen Felsnadeln reichten nicht in das Innere des Staukegels, denn man findet jetzt nicht eine Spur von ihnen; ihr Material gehörte zu dem der äußeren Hülle. Quarzbildung fand im Staukegel fortgesetzt statt, von außen nach innen in steigendem Grade. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 169—73. [28/1.*].)

HAZARD.

Analytische Chemie.

L. Baissac, *Die Verwendung einer Quarzplatte*. Vf. empfiehlt zum Gebrauch des LAURENTSchen Saccharimeter eine linksdrehende Quarzplatte, wodurch die Skala um 100 Teilstriehe vermehrt werden kann, und man in der Lage ist, auch konzentriertere Rohrzuckerlsgg. im 200 mm-Rohr zu polarisieren. Die Erfolge sollen gut sein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 627—28. Nov. 1906.)

BRAND.

H. Strache, R. Jahoda u. U. Gensken, *Der Autolysator. Neuer Apparat zur fortlaufenden automatischen Gasanalyse*. Die Vff. beschreiben einen sehr einfachen App., welcher sowohl die bestmögliche Ablesbarkeit der momentanen Zus. eines Gases als auch eine fortlaufende und stets sichtbare Registrierung, beides mit einer für technische Zwecke hinreichend großen Genauigkeit, gestattet. Das Wesen des App., der *Autolysator* benannt ist, besteht in folgendem (vgl. Fig. 20): Die beiden Enden des Capillarrohres K_1 kommunizieren mit dem Differentialmanometer M_1 , und das eine Ende von K_1 ist mit dem Regulierhahn H verbunden, an welchen eine Wasserrohrsaugpumpe angeschlossen wird. Der Gasdurchgang durch K_1 ist abhängig von der vom Manometer M_1 angezeigten Druckdifferenz, die durch H konstant gehalten werden kann. Das von K_1 mittels der Pumpe durchgesogene und pro Zeiteinheit konstant gehaltene Gasvolumen wird von einer zweiten Capillare K_2 her angesogen, dessen beide Enden wieder mit dem Druckdifferenzmanometer M_2 kommunizieren. Zwischen den beiden Capillaren wird das bei E eintretende Gas von dem zu untersuchenden Bestandteil in Absorptionsgefäßen A_1 u. A_2 befreit. K_2 ist von genau gleicher Länge u. Weite wie K_1 , so daß durch K_2 pro Zeiteinheit ebensoviel Gas

hindurchtreten muß, als durch K_1 . Durch die Absorption eines Bestandteiles in A_1 und A_2 aber wird das durch K_2 eintretende Gasvolumen größer als das durch K_1 austretende. Dieser Unterschied verursacht, wenn mittels des Reglerhahnes H der Stand von M_1 und somit der Gasdurchgang durch K_1 konstant gehalten wird, in M_2 einen größeren Ausschlag als in M_1 . Statt des Reglerhahnes H haben die Vf. einen automatischen Regler angebracht, welcher die von M_2 angezeigte Druckdifferenz selbsttätig konstant hält. Der Ausschlag an M_2 zeigt dann ohne weiteres den Gehalt an absorbierten Bestandteilen an, u. eine empirisch durchgeführte Teilung der Manometerskala vermittelt ein direktes Ablesen der Prozente an absorbierten Gasbestandteilen (z. B. CO_2 in Rauchgasen etc.). An den App. ist ein selbsttätiger Druckdifferenzregistrator angeschlossen, welcher die Resultate der kontinuierlichen automatischen Gasanalyse als zusammenhängende Kurve registriert. Das zu untersuchende Gas muß frei von Staub und Feuchtigkeit sein. Der so vervollständigte, im Original genauer beschriebene und abgebildete Autolysator soll Verwendung finden bei Kessel-, Generatorfeuerungen, Steinkohlengas-, Kraftgas- und Wassergasanlagen, Brennöfen, Winderhitzern, Zuckerfabriken, CO_2 -, H_2 -, O_2 -Fabriken etc. und kann in seinen Bestandteilen getrennt in beliebiger Entfernung angebracht werden. (Chem.-Ztg. 30. 1128—30. 14/11. 1906; Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 57—64. 1/2. 1907. Wien.) BLOCH.

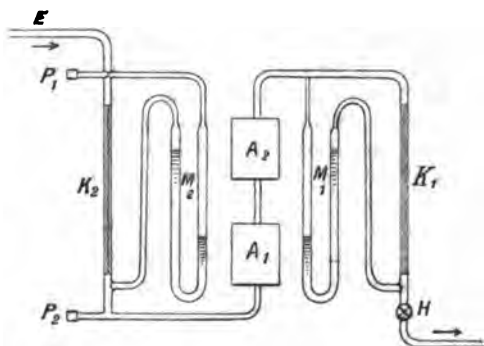


Fig. 20.

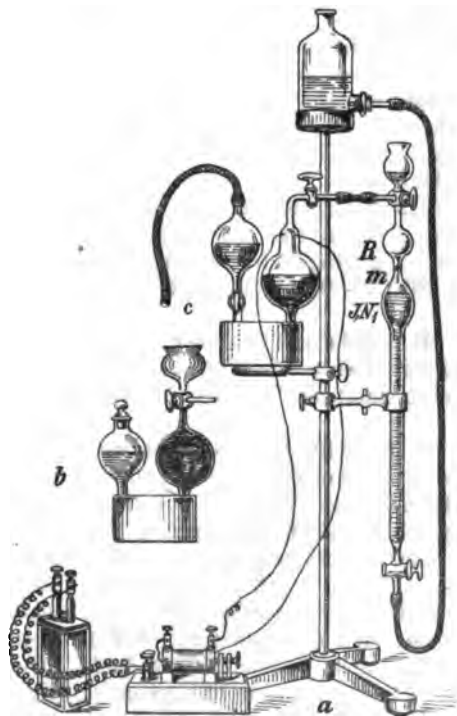


Fig. 21.

Otto Pfeiffer, *Nouveaux Appareils für Gasanalyse*. Da nach den üblichen Methoden der technischen Gasanalyse bei Anwendung getrennter Meß- und Reaktionsapparate infolge des toten Raumes der Verbindungswege Fehler begangen werden, hat der Vf. der Burette sowohl als auch den Pipetten für flüssige Absorptionsmittel Trichterzusätze mit Hahn und am Hahngehäuse festsetzenden Zuleitungsröhrchen gegeben (siehe Fig. 21 a). Sind die sich gegenüberstehenden Rohrstutzen der beiden App.

durch ein kurzes Schlauchstück verbunden, so läßt sich bei entsprechender Stellung der Hähne durch Einfüllen von W. die Luft vollständig verdrängen. Ebenso läßt sich nach jeder Absorption das Gas in den Verbindungswegen durch W. restlos in die Bürette zurückführen. Der Raum B ($= 22,4$ ccm), der auf dem engen, mit Marke w versehenen Hals ruht, dient zur genauen Abmessung des für die Verbrennung bestimmten Gasrestes. Der Inhalt der Bürette, von Hahn zu Hahn gemessen ist so groß, daß eine Füllung mit Luft zur Verbrennung des Gasrestes B hinreicht. J ($= 113,1$ ccm) ist der Gesamteinhalt, N_1 ($= 89,4$ ccm) der entsprechende Stickstoffgehalt der Luft. Das eigentliche Meßrohr ist mit $\frac{1}{10}$ ccm Teilung versehen, deren Nullpunkt dicht oberhalb der Kugel B , bzw. am unteren Ende der Capillare angebracht ist, weil diese nach dem Zurückführen eines jeden Gasrestes in die Bürette mit W. gefüllt ist. Die Pipetten für fl. Absorptionsmittel sind in kleinen Zinkwannen mittels Gips u. Hartparaffin festgegossen (siehe Fig. 21 b). Bei einer zur O-Absorption dienenden Pipette hat Vf. die übliche sehr lange U-förmige Capillare als vollständig zwecklos weggelassen. H , CH_4 , CO und N werden durch eine einzige Verbrennung und nachfolgende Absorption der Verbrennungskohlensäure, sowie des überschüssigen Luftsauerstoffs bestimmt. Die Explosionspipette (siehe Fig. 21 c) (Chem.-Ztg. 28. 686) enthält statt Hg als Sperrflüssigkeit W. Dieselbe ist mit 2 Hähnen versehen und nur so groß gehalten, daß in ihr ein Gasrest mit der nötigen Verbrennungsluft untergebracht und das etwa dann noch im Explosionsraum stehende Sperrwasser durch Saugen an der Vorratskugel entfernt werden kann. Nur auf diese Weise ist es möglich, der Absorption der CO_2 im W. unter dem Explosionsdruck vorzubeugen.

Vf. bringt endlich noch eine Aufzeichnung u. Ausrechnung einer vollständigen Leuchtgasanalyse in der besprochenen Bürette. Für die Zuverlässigkeit der App. spricht die wiederholt festgestellte gute Übereinstimmung des aus der Analyse berechneten Heizwertes mit dem durch das JUNKERSche Gascalometer bestimmten. So berechnete Vf. den Heizwert eines Leuchtgases aus den Zahlen der Gasanalyse zu 5312 W.E., während mit dem Calorimeter 5305 W.E. gemessen wurden. Die Bürette eignet sich auch vorzüglich zur direkten Best. des Stickstoffgehaltes im Gase. Verfertiger der geschützten App. ist H. HÖROLD, Magdeburg. (Z. f. angew. Ch. 20. 22—24. 4/1. 1907. [22/10. 1906.] Magdeburg.) GEITZ.

D. Holde und Schlüter, *Erfahrungen mit neueren Apparaten zur Elementaranalyse (Dennstedt- und Heraeus-Ofen.)* (Mitteilungen a. d. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 24. 268—72. Dec. 1906. — C. 1906. II. 161.) HAHN.

G. Bianchi, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in den organischen Substanzen.* W. VAUBEL u. O. SCHEUER (Chem.-Ztg. 30. 167; C. 1906. I. 1044) haben ein Verf. zur quantitativen Best. der Halogene in organischen Verbh. angegeben, das Vf. einer Prüfung bezüglich der chlorhaltigen Substanzen unterzieht. VAUBEL u. SCHEUER hatten selbst bei den chlorhaltigen Verbh. keine genügenden Resultate erzielt. Ohne eine Urteil über die Genauigkeit der Methode bezüglich der Jod- und Bromverbh. abzugeben, folgert Vf. aus Vers. mit *Trichlor-, Dichloracetamid* und *Chloralurethan*, daß die Methode für organische Chlorverbh. im allgemeinen nicht anwendbar sein dürfte. Die Methode würde sich, ihre Anwendbarkeit bei den anderen Halogenen vorausgesetzt, noch durch die Anwendung der VOLHARDSchen volumetrischen Methode vereinfachen lassen; auch läßt sich gleichzeitig parallel mit den Halogenen der N nach KJELDAHL bestimmen. Denn auch bei den großen Differenzen, die Vf. bei der Best. des Chlors zwischen den gefundenen u. berechneten Werten beobachtete, erwiesen sich die Zahlen für N als richtig, u. die auf gewichtsanalytischem oder volumetrischem Wege ermittelten Werte

für Chlor stimmten stets überein. (Boll. Chim. Farm. 45. 821—30. Nov. [2/7.] 1906. Pisa. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Pfeiffer, *Korrektionstafel zur Bestimmung des Heizwertes von Leuchtgas*. Vf. bringt eine Korrektionsstafel zur Umrechnung des Heizwertes von Leuchtgas bei b mm Barometerstand und Δ° C. auf ein „technisches Volumen“ (760 mm u. 15° ; feucht) und ein „Normalvolumen“ (760 mm und 0° ; trocken). Die Tafel auf stärkerem Papier kann von der Verlagsbuchhandlung R. OLDENBOURG, München, bezogen werden. (J. f. Gasbel. 50. 67—69. 26/1. Magdeburg.) GEITZ.

E. Rupp, *Über eine einheitliche Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 167. 171; Z. f. anal. Ch. 32. 529; Z. f. angew. Ch. 10. 5.) Borax kann als Ursubstanz zur Einstellung von Normal Säuren (HCl ; H_2SO_4) und Normal laugen [KOH ; NaOH ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$] Verwendung finden. Während er nämlich in rein wss. Lsg. als zweisäurige Base figuriert ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + 4\text{H}_3\text{BO}_3$), spielt er in glycerinhaltiger Lsg. die Rolle eines sauren Salzes, dessen Molekül nach BARTHE (Chem.-Ztg. 18. Repert. 71) zwei aciden H -Atomen äquivalent ist. Eine Boraxlg. erfordert also auf Glycerinszusatz ebensoviel Normal-lauge zur Sättigung, als in glycerinfreier Form Normal Säure. Als Indicator dient bei 88. Methylorange, bei Laugen Phenolphthalein. Da der Borax verhältnismäßig swl. ist, arbeitet man am besten mit $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. An Stelle von Glycerin lassen sich Mannit, Dulcit etc. anwenden. Aus dem angeführten Zahlenmaterial ist die Genauigkeit der Methode ersichtlich. (Chem.-Ztg. 31. 97. 30/1. 145. 9/2. Marburg.) GEITZ.

Tadeusz Milobędzki, *Über jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat*. Von verschiedenen Seiten ist zwar die VOLHARDSche Methode der jodometrischen Titerbest. des Permanganats geprüft und gut befunden worden. Da jedoch diese Unters. mit Substanzen gemacht werden, welche wie wässrige Oxalsäure, Eisendraht etc. heute nicht mehr als Grundsubstanzen angesehen werden dürfen, stellte Vf. die vergleichenden Vers. mit dem von SÖRENSEN u. ANDERSEN (Z. f. anal. Ch. 44. 156; C. 1905. I. 1431) vorgeschlagenen wasserfreien Natriumoxalat an; er stellte zunächst den Titer von Permanganat direkt mit Na-Oxalat und darauf jodometrisch fest; der Titer von Thiosulfat wurde mit einer abgewogenen Jodmenge ermittelt und schließlich beide Werte durch Kaliumpermanganat miteinander verglichen. Außer den Gewichten kontrollierte er auch die Genauigkeit der Büretten u. berücksichtigte bei den Best. die Ausdehnung der Fll. u. des Glases. Sämtliche Reagensien wurden auf Reinheit geprüft. Das von KAHLBAUM bezogene Natriumoxalat wurde längere Zeit bei 240° getrocknet, ohne daß ein Gewichtsverlust eintrat; Jod wurde mehrfach sublimiert und über CaCl_2 getrocknet, es erwies sich als vollkommen frei von Feuchtigkeit, die Thiosulfatlsg. war 9 Monate alt u. hatte während dieser Zeit nur eine sehr geringe Veränderung ihres Titers erlitten; das Permanganat von KAHLBAUM war in einer Literflasche gelöst, aus der es mittels eines Gummigebläses, vor Staub etc. geschützt, in die Bürette hinübergedrückt werden konnte. Die Feststellung des Permanganattiters nach der jodometrischen Methode ergab einen um $0,1\%$ größeren Wert gegenüber der direkten Titration mit Oxalat; nimmt man dagegen die wahren Atomgewichte von $\text{Na} = 23,01$, von $\text{C} = 12,02$ und von $\text{J} = 126,98$, so verändert sich die Differenz auf $0,05\%$; diese ist aber ohne Bedeutung, und die Methode ist daher für die analytische Praxis vollkommen brauchbar. (Z. f. anal. Ch. 46. 18—29. Jan. Warschau. Chem. Lab. des Museums für Industrie und Landwirtschaft.) DITTRICH.

H. Kinder, *Metallisches Eisen als Titersubstanz für Kaliumpermanganat*. Nach XI. 1.

Angabe der einschlägigen Literatur schildert Vf. seine Titerstellungen einer KMnO_4 -Lsg. mit denselben Mengen reinen Elektrolyteisens in schwefelsaurer Lsg. nach MARGUERITTE und in salzsaurer Lsg. nach REINHARDT. Er verwendete einmal Elektrolyteisen nach SKRABAL und einmal solches nach TREADWELL (die Herst. der Ferroleg. ist im Original beschrieben) und titrierte die schwefelsaure Lsg. der beiden Oxydulsalze zunächst mit KMnO_4 . Alsdann wurden beide Lsgg. auf 25 ccm eingeeengt, mit 25 ccm konz. HCl versetzt, zum Kochen erhitzt, mit SnCl_2 reduziert u. der Überschuß des SnCl_2 mit HgCl_2 entfernt. Hierauf erfolgte die zweite Titration in salzsaurer Lsg. nach REINHARDT. Die in schwefelsaurer Lsg. ausgeführten Titrationen stimmen bei beiden Eisensorten untereinander gut überein. Mittelwerte: Fe nach SKRABAL: 0,010399, Fe nach TREADWELL: 0,010398 g Fe pro ccm. Nach REINHARDT wurden diese Werte nicht erreicht (die Differenzen bewegen sich zwischen 0,18 u. 0,28 ccm); mit der Vergrößerung der Einwage wurde die Differenz kleiner. Es hat dies seinen Grund darin, daß der durch Nebenrkk. verursachte Mehrverbrauch an KMnO_4 bei den verschiedenen Einwagen fast gleich groß ist, u. so bei geringeren Einwagen der Titer auch niedriger ausfallen muß, als bei größeren. Die mit beiden Elektrolyteisen in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Titerwerte stimmten mit dem mittels Natriumoxalat (SØRENSEN) festgestellten Wirkungswert (im Mittel 0,010398 g Fe pro ccm) gut überein. Vf. hat nun noch weitere vergleichende Verss. mit Bohrspänen aus weichstem Flußeisen (99,4%) (vergl. Chem.-Ztg. 30. 631; C. 1906. 820. 1086) angestellt und hierzu eine mit Natriumoxalat eingestellte KMnO_4 -Lsg. (Titer: 0,010431 g Fe pro ccm) verwendet. Dieselben Einwagen der Bohrspäne wurden nun nacheinander zu 3 verschiedenen Titrationen benutzt, u. zwar 1. nach MARGUERITTE, ohne vorherige Oxydation der Kohlenwasserstoffe; 2. wurde obige mit KMnO_4 oxydierte Lsg. in der Wärme mit H_2S reduziert und nach dem Verjagen des letzteren durch CO_2 zum zweiten Male mit KMnO_4 titriert; 3. wurde diese Lsg., wie oben beschrieben, behandelt und nochmals nach REINHARDT titriert. Aus den tabellarisch zusammengestellten Zahlen ersieht man, daß es nicht gelingt, die KW-stoffe durch Kochen vollständig zu entfernen; daß dies aber wohl möglich ist durch vorhergehende Oxydation mit KMnO_4 , denn der in der 2. Versuchsreihe festgestellte Titer von 0,010422 g Fe pro ccm (Mittelwert) stimmt gut überein mit dem mittels Natriumoxalats ermittelten, der 0,010431 g Fe pro 1 ccm beträgt. Bei Titrationen nach REINHARDT sind die Einwagen so zu wählen, daß der zu erwartende Fe-Gehalt möglichst der bei der Titerstellung benutzten Fe-Menge entspricht. Vf. erwähnt endlich noch, daß es gleichgültig ist, die Kohlenwasserstoffe durch KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. oder durch KClO_3 in salzsaurer Lsg. zu entfernen. (Chem.-Ztg. 31. 69—71. 23/1. Lab. d. Rhein. Stahlwerke Melderich). GETZ.

E. Berger, *Neue Bestimmung des freien Schwefels*. Vf. schlägt vor, rauchende HNO_3 mit einem geringen Zusatz von KBr als Oxydationsmittel des freien S zu verwenden. Das frei werdende Br löst den S auf, und die überschüssige HNO_3 oxydiert den entstehenden Bromschwefel augenblicklich zu H_2SO_4 . Wahrscheinlich bildet sich hierbei eine geringe Menge einer höheren Sauerstoffsäure des S, vielleicht Monoperschwefelsäure, immerhin wird diese Persäure in der Hitze völlig zers., so daß sämtlicher S zur Best. gelangt. Man übergießt eine 0,1—0,2 g freien S enthaltende Substanzmenge mit 10 ccm rauchender HNO_3 , setzt 0,5—1 g KBr hinzu, dampft die Fl. nach einigen Minuten zu Trockne, raucht den Rückstand 2—3 mal mit einigen ccm HCl ab, nimmt ihn in W. auf und fällt in üblicher Weise mit BaCl_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1160—61. [24/12^e. 1906].) DÜSTER.

H. W. Wagner, *Zum Nachweis der Salpetersäure und salpetrigen Säure*. Die

SPRENGLERsche Rk. läßt sich am besten in der Weise ausführen, das man zur Phenolschwefelsäurelg. [1 Tl. Phenol, 4 Tle. konz. H_2SO_4 u. 2 Tle W.] eine geringe Menge Substanz gibt, im Reagensglase gelinde erwärmt und die Lsg. in ein mit W. gefülltes Becherglas gießt. Neutralisiert man nun mit NH_3 , so erfolgt rasch ein Farbenumschlag in Grün. Durch HJ oder HJO_3 wird die Rk. nicht beeinflusst. Ähnlich dem Phenol reagiert auch Thymol und Resorcin. Zur Prüfung auf salpetrige S. erhitzt man die Substanz kurze Zeit in einem Reagensrohre mit Phenol, setzt zur h. Lsg. etwa 1 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und gießt die M. in W. Beim Alkalisieren der Fl. mit NH_3 tritt, wenn salpetrige S. zugegen ist, eine intensive Blaufärbung auf. Bei Ggw. von sehr geringen Mengen salpetriger S. alkalisiert man vorsichtig im Reagensrohre. (Pharm. Zentr.-H. 48. 5—7. 3/1.) DÜSTERBEHN.

Alfred C. Chapman und H. D. Law, *Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik*. Zu dem Referat nach The Analyst 31. 3; C. 1906. I. 784 ist nachzutragen, daß auch Pb-Salzzusatz erlaubt ist, um das Zn im MARSH-BERZELIUSschen App. zu aktivieren. Nach den Verss. der Vff. haben Pb, Zn u. Cd etwa die gleiche Überspannung. Je größer das Potential des in dem Entw.-App. erzeugten Wasserstoffs ist, desto kleiner ist die am Schluß zurückbleibende As-Menge. LOCKEMANN (Z. f. angew. Ch. 18. 416; 19. 1362; C. 1905. I. 1336; 1906. II. 709) u. BISHOP (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 178; C. 1906. I. 1460) empfehlen verkupfertes Zn, obwohl die Vff. nachgewiesen haben, daß Cu-Zusatz schädlich ist. BISHOP überspannt die Genauigkeit der Methode, wenn er $\frac{1}{10,000}$ mg As nachweisen will. $\frac{1}{1000}$ mg ist die Grenze. (Z. f. angew. Ch. 20. 67—68. 11/1. 1907. [1/11. 1906].) W. A. ROTH-Greifsw.

P. Artmann und A. Skrabal, *Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung*. Anstatt den aus Ammoniak oder Ammoniumsalzen durch Bromlauge entwickelten Stickstoff zu messen, versetzen Vff., ähnlich wie RUPP und RÖSSLER (Arch. der Pharm. 243. 104; C. 1905. I. 1482) gemessene Mengen Bromlauge direkt und nach der Einw. auf Ammoniakverbb. mit Jodkalium, säuern an und messen das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat zurück; in der sauren Lsg. wirkt nicht nur der Sauerstoff des Hypobromits, sondern auch der des Bromats, welches sich beim Stehen der Bromlauge bildet. Der Titer der Bromlauge ist ziemlich lange haltbar; sie wird zweckmäßig — jodometrisch — $\frac{1}{2}$ -n. gemacht, indem man 40 g Brom in 1 l n. NaOH löst und den Titer nach Zusatz von Jodkalium und S. durch Best. des ausgeschiedenen J mittels Thiosulfats ermittelt. Thiosulfatlg. wird ebenfalls $\frac{1}{2}$ -n. gemacht durch Auflösen von 130 g in 1 l unter Zugabe von 1 ccm 2-n. NaOH. Zur Herst. der NH_4Cl -Lsg. wurde Salmiak bei möglichst niedriger Temperatur sublimiert, über NaOH und H_2SO_4 getrocknet und davon 4,5 g im 1 aufgelöst, die Lsg. also $\frac{1}{4}$ -n. gemacht.

Zur Ausführung dieser Methode werden zu 50 ccm der NH_4Cl -Lsg. 50 ccm der Bromlauge gegeben; während das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt ist — des Spritzens wegen —, wird erst umgeschüttelt, festes Jodkalium hinzugegeben, angesäuert und sodann das Jod titriert. Nach verschiedenen Methoden ausgeführte Vergleichsbest. ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Offenbar werden bei der neuen Methode die letzten Reste des Ammoniaks während des Ansäuerns weg-oxydiert, während sonst die Rk. Hypobromit-Ammoniak nicht vollständig verläuft. Bei reinen Ammoniumsalzen fand kein Nachbläuen statt, wohl aber bei den Salzen des Handels, offenbar durch Fehler, welche durch weitergehende Oxydation des NH_3 bedingt waren, welche aber durch die von dem Stickoxyd katalysierte Oxydation des HJ durch Luftsauerstoff kompensiert werden; es wurde deshalb jedesmal gewartet, bis die Entfärbung 5 Minuten bestehen blieb.

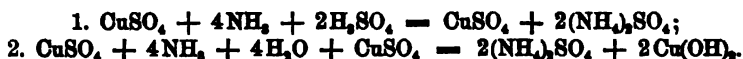
Das Verf. ist auch für Best. von NH_3 neben Nitraten anwendbar, nicht aber

für freie HNO_3 , infolge der darin gewöhnlich vorhandenen salpetrigen Säure. Auch für die Best. des N nach der KJELDAHL'schen Methode, z. B. in Harnsäure, gab das Verf. gute Resultate, ohne daß Nachbläuung eintrat. (Z. f. anal. Ch. 46. 5—17. Jan. 1907. [April 1906.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie an der K. K. techn. Hochschule.)
DITTRICH.

W. Funk, *Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit*. Da ROSENHEIM und HULDSCHINSKY (Z. f. anorg. Ch. 33. 84; C. 1902. II. 913) die Trennung des Co von Zn durch Kaliumnitrit als nicht genau erkannt hatten, prüfte Vf., ob die ebenfalls zur Trennung des Kobalts von Mangan und von Eisen empfohlene Methode durch Kaliumnitrit brauchbar sei. Er fand, daß eine Trennung des Co von Mn auf diesem Wege gelingt, gleichgültig, ob man in Chlorid-, Nitrat- oder Sulfatlag. arbeitet. Eine Trennung des Co von Fe ist jedoch nur bei geringen Mengen beider Metalle möglich und auch dann nur in Chloridlag.; eine von ROSE-FINKENER zur Erlangung besserer Resultate empfohlene Reduktion des Ferrialses vor der Co-Fällung ist zwecklos, weil durch das Nitrit das Ferrosalz wieder oxydiert wird. (Z. f. anal. Ch. 46. 1—4. Jan. Freiberg i. S. Lab. der K. Bergakademie.)
DITTRICH.

H. Koch, *Neuere Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Kupferraffination*. Die für die Güte des gewonnenen Kathodenkupfers nötige genaue Unters. der Sulfatlösungen erstreckt sich gewöhnlich auf Best. der freien S., der Gehalte an Cu und As.

Die freie S. bestimmt Vf. nach dem Verf. von KIEFFER (LIEBIG'S Ann. 93. 386), wonach eine Lag. von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak so lange zugesetzt wird, bis nach Bindung des Ammoniaks durch die freie S. durch das Ammoniak des weiter zugesetzten Doppelsalzes eine Trübung durch ausgeschiedenes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ entsteht:



Zur Herst. der Titerflüssigkeit werden ungefähr 65 g großkristallisiertes Kupferoxyd-Ammoniak des Handels, sowie 6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — zur Haltbarmachung der Fl. — in 800 ccm, durch Kochen von CO_2 befreitem und wieder erkaltetem W. gelöst, nach 12-stündigem Stehen auf 1 l filtriert und mit 1-n. S. eingestellt.

Das Kupfer läßt sich in saurer Lag. durch Schwefelnatrium bei Ggw. von Chlf. oder CCl_4 , CS_2 , Nitrobenzol titrieren, da diese beim Schütteln das ausgeschiedene CuS aufnehmen, während die überstehende Fl. sofort klar wird; bei Verwendung von spezifisch leichteren Körpern wie Ä., Bsn., Bzl., welche auf dem W. schwimmen, und welche von der Titerflüssigkeit erst durchschlagen werden müssen, verwendet man besser retortenartige, mit Glasstopfen versehene Gefäße, durch deren Hals die Titerflüssigkeit zugesetzt wird. Notwendig ist die Verwendung frischer, am besten selbst hergestellter Na₂S-Lauge (durch Sättigen der Hälfte einer Lag. von 6 g NaOH in 500 ccm W. mit H_2S , Zufügen des anderen Teiles der Lag. und Auffüllen zum Liter), welche mit $\frac{1}{10}$ -n. CuSO_4 (1 ccm = 0,00316 g Cu) eingestellt wird, da bei alter Lag. anscheinend durch entstandenes Thiosulfat die Klärung langsamer erfolgt. Zur Unters. gibt man 25 ccm Lauge in eine 350 ccm-Stöpselflasche, fügt 20 ccm H_2SO_4 von 25° Bé. und 30 ccm Chlf. hinzu und verdünnt mit W. auf die Hälfte des Flascheninhalts; konz. Cu-Lagg. geben ungenaue Resultate, es sollen möglichst 50 ccm der Na₂S-Lag. verwendet werden; HCl muß ausgeschlossen werden. — Aus NH_3 -Lag. geht CuS ebensowenig wie ZnS in Chlf. über.

Arsen läßt sich nach Verflüchtigung als Chlorür und Titration des Destillates mit J-Lag. bei Innehaltung folgender Bedingungen genau bestimmen: 20 ccm der

Lauge (mit 1 g As im l) werden in einem 300 ccm Jenenser Kölbchen eingedampft, bis SO_2 -Dämpfe entweichen, und nach dem Abkühlen 20 g gepulverter Eisenvitriol zur Reduktion des As hinzugegeben. Wenn die Mischung wieder völlig erkaltet ist, gibt man 70 ccm HCl (D. 1,19) hinzu und destilliert nach Aufsetzen eines mit umgebogenem Glasrohr versehenen Gummistopfens (in etwa 20 Minuten) mit möglichst kräftiger Flamme das AsCl_3 in etwa 300 ccm auf 60° erwärmtes W., welches sich in 1 l-Becherglas befindet. Das Destillat wird mit etwa 100 ccm konz. KOH (1:3) bis zur schwach alkal. Rk. versetzt (Indicator nicht mehr als 10 Tropfen Methylorange 1:10000), mit 25%-iger HCl wieder ganz schwach angesäuert, 50 ccm kaltesättigte Natriumdicarbonatlsg. hinzugegeben u. mit $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{100}$ Jodlsg. titriert. — In Feinkupfer wird nach Lösen das As durch Mg-Mixtur abgeschieden und der in S. gelöste Nd. der Dest. unterworfen. (Z. f. anal. Ch. 46. 29—37. Januar.)

DITTRICH.

H. Guillemand, *Über einige Verfahren zur Bestimmung der Nitrile und Carbylamine*. Um feststellen zu können, wie bei der Einw. eines Metallcyanids auf ein Alkylierungsmittel das Verhältnis zwischen Nitril und Carbylamin sich unter dem Einfluß der Zeit und Temperatur ändert, hat Vf. zunächst nach Methoden gesucht, die eine quantitative Best. der beiden Reaktionsprodd. nebeneinander ermöglichen. Nach GAUTIER zers. Mineralsäuren die Carbylamine in der Kälte in Ggw. von W. in substituierte Formamide und die Formiate der korrespondierenden Amine, während die Nitrile unverändert bleiben. Man braucht das Nitril-Carbylamingemisch nur mit verd. H_2SO_4 bis zum Aufhören des Carbylamingengeruches zu destillieren, wobei das Nitril allein übergeht. Durch längeres Kochen mit konz. H_2SO_4 , bezw. durch 3stündiges Erhitzen mit 50%-ig. H_2SO_4 im Rohr auf 150° wird der N des Carbylamins, bezw. Nitrils in NH_3 übergeführt. — Durch die Alkalihypobromite oder durch Brom in Ggw. von W. werden die Carbylamine in der Kälte völlig zers., wobei der zweiwertige Kohlenstoff als CO_2 abgespalten wird. Auf die Nitrile sind die genannten Agenzien ohne Wrkg. — Weiter zers. die Carbylamine in der Kälte die Oxalsäurelsgg. unter Entw. eines aus gleichen Vol. CO_2 und CO bestehenden Gasgemisches. 4 Mol. Äthylcarbylamin entwickeln in Ggw. einer konz. Oxalsäurelsg. 3 Mol. CO_2 .

Um in dem komplexen Gemisch, welches bei der Einw. von Alkyljodid auf ein Metallcyanid erhalten wird, das Nitril und Carbylamin zu bestimmen, destilliert man das Reaktionsprod. zunächst in Ggw. einer durch Kalilauge alkal. gemachten konz. KCN -Lsg., wobei das Nitril, Carbylamin, Alkyljodid, NH_3 und etwas HCN übergehen. Durch eine zweite Dest. in Ggw. von konz. Kalilauge wird die HCN völlig entfernt. Zur Best. des NH_3 versetzt man das Dest. mit einer bekannten Menge titrierter H_2SO_4 und mißt nach dem vollständigen Verschwinden des Carbylamingengeruches den Säureüberschuß zurück. Das Carbylamin ist durch die Einw. der verd. H_2SO_4 in Äthylformamid und Äthylaminformiat verwandelt worden; durch eine jetzt vorzunehmende Dest. wird das Nitril übergetrieben, so daß nunmehr Nitril und Carbylamin getrennt bestimmt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1158—60. [24/12°. 1906].)

DÜSTERBEHN.

E. Pinerna Alvarez, *Farbenreaktionen einiger organischer Verbindungen*. Das Farbenreagens auf Polyphenole (Chem. News 91. 125; C. 1905. I. 1145), $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, gibt auch mit einigen anderen Substanzen charakteristische Färbungen, wenn man 0,05—0,1 g derselben und 0,2—0,3 g Dioxydhydrat in einer kleinen Porzellanschale mit 5 ccm A. übergießt und hierzu nach 4—6 Min. 15 ccm destilliertes W. gibt. Man beobachtet bei: *Emodin* ein intensives Bläßrot, das mit Essigsäure gelb wird; *Chrysarobin*, eine gegen W. beständige Weinfarbe, welche durch Essigsäure gelb wird; *Dioxyanthrachinon-1,2* ein schönes, wasserbeständiges Blauviolett, das

beim Daraufblasen an den Rändern rot, durch Säuren gelb wird; *Alizarin*, ein Violett, das mit Säuren orange wird; *Trioxanthrachinon-1,2,4* ein intensives Rot-violett, das beim Zusatz von Wasser in Cherryrot übergeht; *Chrysophansäure* eine cherryrote Färbung, die durch W. heller wird; *Bocalsäure* eine intensive, gegen W. beständige Purpurfärbung; *Purpurinalizarin* ein schönes, wasserbeständiges Rot; *Anthragalloi* ein fast schwarzes, beständiges Dunkelblau; *Diacychinon* eine braungelbe Färbung, die mit W. rot wird; *Ellagsäure* ein Braunschwarz, das mit W. gelb wird. (Chem. News 94. 297. 21/12. 1906; Ann. Chim. anal. appl. 12. 9—10. 15/1.)

FRANK.

H. u. L. Pellet, *Versuche über Klärung von Rübensäften mit Phosphorwolframsäure*. Der gebildete Niederschlag ist ohne Einfluß auf den Zuckergehalt der Lösung. Im Gegensatz zu den Angaben SCHMIDT'S fanden Vff., daß Phosphorwolframsäure als Klärmittel sich nicht bewährt. Das Reagens ist ohne Einfluß auf die Polarisation, da der entstandene Nd. sehr voluminös ist, und kein W. bindet, wodurch der Zuckergehalt der Leg. nicht erhöht wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 613—15. Nov. 1906.)

BRAHM.

H. u. L. Pellet, *Der unwesentliche Einfluß des Kolloidwassers bei der Zuckerbestimmung in Rüben*. Vff. glauben auf Grund ihrer Vers. annehmen zu dürfen, daß es sich bei der Untersuchung von Rüben zur Best. des Zuckergehaltes empfiehlt, die Rübe zu zerkleinern und auf der Presse Sans-Pareille den Saft herzustellen, wodurch eine möglichst innige Mischung des Inhaltes der zuckerarmen und zuckerreichen Zellen herbeigeführt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 753—55. Dez. 1906.)

BRAHM.

W. Ludwig, *Die Bestimmung der Rohfaser in Cellulose und Kakao betr.* Um sich ein Urteil über die Brauchbarkeit der verschiedenen Verff. zur Best. der Rohfaser zu bilden, hatten MATTHES u. ROHDICH (S. 375) u. a. auch das Filtrierpapier Nr. 589 von SCHLEICHER u. SCHÜLL den verschiedenen Verff. unterworfen u. dabei nach dem WEENDERSCHEN Verf. einen Celluloseverlust von 11,88, nach J. KÖNIG einen solchen von 13,98, nach MATTHES u. MÜLLER einen solchen von 13,78 und nach LUDWIG einen solchen von 44,61% erhalten und daraus geschlossen, daß durch die Behandlung nach LUDWIG die Cellulose erheblich angegriffen wird. Hierzu bemerkt Verfasser, daß er bei der Behandlung des gleichen Filtrierpapiers nach seinem Verfahren nur einen Verlust von 16,50% im Mittel von 2 Versuchen erhalten habe. Nach Ansicht des Vfa. kommen die von ihm gefundenen Werte denen der anderen Methoden fast gleich. (Pharm. Zentr.-H. 48. 21—22. 10/1.)

DÜSTERBEHN.

H. Matthes, *Über den Wert der Rohfaserbestimmung zur Beurteilung des Kakao*. (Vgl. MATTHES u. ROHDICH, S. 375, und LUDWIG, siehe vorst. Ref.) Vf. stellt zunächst fest, daß das Filtrierpapier Nr. 589 von SCHLEICHER u. SCHÜLL bei der Behandlung nach dem WEENDERSCHEN Verf. 88,12, nach dem LUDWIGSCHEN Verf. (siehe vorst. Ref.) nur 83,5% Rohfaser liefert, und bespricht sodann die Differenzen in den Ergebnissen der Rohfaserbestimmung bei Kakaowaren nach den Verff. von J. KÖNIG (Modifikation von MATTHES u. MÜLLER) u. LUDWIG. Weiter weist Vf. darauf hin, daß die Annahme von LUDWIG, man könne nach seiner Methode einen Schalenszusatz zu Kakao selbst in geringer Menge erkennen, schon deshalb eine irrige sei, weil die natürlichen Schwankungen in dem Rohfasergehalt bei Kakao u. Kakaoschalen zu große seien, als daß man in den meisten Fällen einen Schalenszusatz mit Hilfe der Rohfaserbest. nachweisen könnte. Dagegen müsse man der Best. der l. Kieselsäure erhöhte Beachtung schenken. Zum Schluß bemerkt Vf.,

daß er seine l. c. aufgestellten Leitsätze in jeder Hinsicht aufrecht erhalte. (Pharm. Zentr.-H. 48. 65—68. 24/1.)

DÜSTERBEHN.

Alberto Scala, *Über die Schwierigkeit, Margarine im Schafkäse nachzuweisen*. Vf. hat bereits 1892 nachgewiesen, daß das Fett im Schafkäse bei der Reifung überaus rasch seine flüchtigen Säuren verliert. Erneute Unters. bestätigten diese abnorme Abnahme, die man bei Kuhkäse nicht beobachtet (vgl. Vf., Stas. sperim. agrar. ital. 35. 570; C. 1902. II. 1337). Bei der Best. der flüchtigen Säuren nach REICHERT-MEISSL sowie nach LEFFMANN u. BEAM werden übereinstimmende Zahlen erhalten, wenn man ganz reines Glycerin und ein möglichst von Carbonaten freies Alkali anwendet. Besondere Vers. ergaben, daß bei der LEFFMANN-BEAMsche Probe das Kochen des Glycerins nicht über 2 Min. dauern soll, wenn auch die Differenzen selbst bei 10 Minuten langem Kochen nicht allzusehr die bei derartigen Bestat. gewöhnlichen Fehlergrenzen überschreiten. Die durch das längere Kochen bedingte Abnahme an flüchtigen Säuren wird durch die infolge Einw. von NaOH auf Glycerin bedingte B. flüchtiger Säuren wieder zum Teil aufgehoben. Eine Blankoprobe ertübrigt sich bei dem LEFFMANN-BEAMschen Verf., wodurch aber andererseits die Kontrolle der Best. beeinträchtigt wird. In einer Tabelle stellt Vf. die von ihm ermittelten Konstanten a) Refraktionsindex des sauren und neutralen Fettes, b) die REICHERT-MEISSLschen Zahlen des sauren und neutralen Fettes von 42 Käseproben (Molkenkäse u. a. Schafkäse) zusammen. Während bei reinen Kuhkäsen die REICHERT-MEISSLsche Zahl stets höher als 22 bleibt, schwankte hier die Zahl zwischen 33,2 bis 6,8. Das Fett der Schafmilch an sich unterscheidet sich bekanntlich nicht hinsichtlich der flüchtigen Säuren von dem der Kuhmilch, die große Abnahme der flüchtigen Säuren hängt daher wohl mit dem Reifungsvorgang im Schafkäse zusammen. Jedenfalls wird es sich empfehlen, bei der Unters. eines Schafkäses statt der REICHERT-MEISSLschen Zahl den Refraktionsindex zur Kontrolle heranzusehen, da dieser im Fett der natürlichen Käse, auch der alten, fast gleich bleibt, während Margarine stets einen höheren Index aufweist als den des Fettes der Schafmilch. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 719—33. 1906. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Alberto Scala, *Über die Bestimmung von Fett im Käse mit der Methode von Gerber* (vgl. Vf., Stas. sperim. agrar. ital. 37. 1035; C. 1905. I. 1114). Vf. hat die von SIEGFELD (Milch-Ztg. 33. 289; C. 1904. II. 157) abgeänderte GERBERSche Methode zur Fettbest. im Käse mit der ursprünglichen GERBERSchen und mit der SOXHLETschen Gewichtsmethode verglichen. Von 42 Bestimmungen wurden nach SIEGFELD in 7 Fällen zu hohe (Differenzen +0,04 bis +0,66) und in den anderen Fällen zu niedrige Werte (Differenzen -0,04 bis -2,14) gegenüber der Gewichtsmethode erhalten. Danach ist anzunehmen, daß beim Erhitzen der Käse mit H_2SO_4 ein Verlust an Fett eintritt, der bei der GERBERSchen Methode entweder überhaupt nicht eintritt oder aber reichlich durch das gleichzeitig gebildete Amylen ausgeglichen wird. Die Differenzen waren daher auch bei der abgeänderten GERBERSchen Methode (9 von den 42 Bestat. ausgenommen) größer als bei der ursprünglichen. Man wird daher dieser letzteren den Vorzug geben unter den vom Vf. (l. c.) angegebenen Vorsichtsmaßregeln besonders bei Käse, den man nicht schaben kann. Um das Löslichwerden des Käses zu beschleunigen und das Erhitzen zu verkürzen, wendet Vf. eine höhere Temperatur, 80—90°, als GERBER an. Die Differenzen betragen bei der GERBERSchen Methode selbst bei in H_2SO_4 wl. Käse, wie z. B. Gorgonzola u. a. selten über 1%. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 734—37. 1906. Rom. Hygien. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Lucien Robin, *Über den Nachweis von Verfälschungen der Butter durch Cocos-*

fett und Oleomargarine. Dividiert man die bei Anwendung der vom Vf. vorgeschlagenen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 512; C. 1906. II. 1691) erhaltenen Verseifungszahlen mit denen der in W. I. Säuren, so erhält man bei Margarine 197/0,11 = 1791, bei reiner Butter 223/5,92 = 37,6; letztere Zahl schwankte zwischen 38,0 und 34,6. Fügt man daher Margarine der Butter hinzu, so muß diese Zahl größer als 38 werden, ebenso bei Cocosbutter und dürfte vielleicht zur Erkennung von Verfälschungen dienen. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 14—15. 15. Jan. Paris. Städt. Lab.)

DITTRICH.

O. Schumm, *Zur Kenntnis der Guajakblutprobe u. einiger ähnlicher Reaktionen.* Entgegen der Angabe CARLSON'S (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 69; C. 1906. I. 170) zeigt Vf., daß die Empfindlichkeit der Guajakprobe durch Verwendung von H_2O_2 nicht nur nicht gesteigert, sondern etwas herabgesetzt wird. Bei der Probe mit Guajaktinktur und Terpentinöl gab 1 ccm Blutlg. mit einem Gehalt von 0,03 mg Blut eine noch deutlich erkennbare Rk., hingegen bei der Probe mit Guajaktinktur und H_2O_2 1 ccm mit einem Gehalt von 0,06 mg Blut eine nur eben erkennbare positive Rk., und zwar auch nur bei sehr vorsichtigem Unterschichten. Das im Handel befindliche Terpentinöl ist im allgemeinen nicht wirksam genug. Ein vorzüglich wirksames Öl erhält man, wenn man das käufliche Öl in Porzellanschalen in dünner Schicht bei Zimmertemperatur im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt. Durch Verdünnen des so gewonnenen dickflüssigen Öls mit ca. der 5-fachen Menge gewöhnlichen Terpentinöls gewinnt man ein geeignetes Reagens. Dieses soll eine D. von etwa 0,95 haben, ferner sollen einige ccm davon, in einem trockenen Gefäße mit etwas Hg tüchtig durchgeschüttelt, nach Hinzufügen und Durchschütteln mit 10 Tropfen frischer Guajaktinktur (aus 1 Tl. und 9 Tln. 90% ig. A.) schnelle und starke Blaufärbung geben. 2 g des Öls sollen nach Schütteln mit reiner KJ-Lsg. eine ca. 2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlsg. äquivalente Menge J liefern. Endlich soll das Öl die Guajaktinktur nicht direkt bläuen. Zur Darst. frischer Tinktur sollen ca. 0,5 g Harzpulver mit 3—5 ccm 90% igem A. ca. 1 Min. geschüttelt, nach kurzem Stehenlassen ca. 10 Tropfen abfiltriert werden. Bei Anwendung auf Harn sollen zu ca. 5 ccm Harn etwa 5 Tropfen Guajaktinktur und ca. 20 Tropfen Terpentinöl zugesetzt werden. Durch Alkalien und Mineralsäuren wird die Probe gestört. In ammoniakalischer Gärung befindlicher Harn muß daher vorher mit Essigsäure angesäuert, der Mageninhalt zunächst neutralisiert werden. Oxydierende Fermente, die einen positiven Ausfall der Rk. vortäuschen können, werden durch vorheriges Aufkochen der zu untersuchenden Fl. unschädlich gemacht. Von anorganischen Stoffen, die ebenfalls die Rk. geben, kommen KJ, Ferrisalze, salpetrige S. in Betracht. Im Zweifelsfalle muß das Untersuchungsmaterial mit Essigsäure und Ä. extrahiert, u. die Rk. an der mit W. gewaschenen Ätherlg. ausgeführt werden. Was den Einfluß der Ggw. von Galle auf die Rk. anlangt, so ist zu erwähnen, daß in der Blasengalle in geringen Mengen ein vermutlich zu den Oxydationsfermenten gehöriger Stoff vorkommt, der einen positiven Ausfall der Rk. verursachen kann; diese Fehlerquelle läßt sich auf dem vorher angedeuteten Wege eliminieren. Normalerweise enthält die menschliche Blasengalle, wenn überhaupt, nur geringste Spuren von Blutfarbstoff. — Die Bensidinprobe (O. und R. ADLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 59; C. 1904. I. 972) ist der Guajakprobe und der Paraphenyldiaminchlorhydratprobe (J. BOAS, Zentr.-Bl. f. inn. Med. 1906. Nr. 24) an Empfindlichkeit überlegen, ihre Fehlerquellen sind etwa dieselben wie die der Guajakprobe; sie wird durch Ggw. geringer Mengen freier HCl gestört. Die Paraphenyldiaminprobe wird durch freie HCl nicht gestört; sie ist auch gegenüber Oxydationsfermenten weniger empfindlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 374—93.

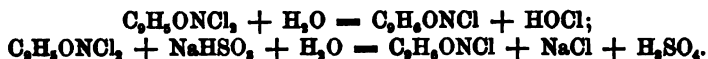
26/1. 1907. [5/12. 1906.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. Allgemeinen Krankenhauses.) RONA.

Wilhelm Rusche, *Kann Pferdefleisch durch quantitative Glykogenanalyse mit Sicherheit nachgewiesen werden?* Vf. kommt nach seinen Unterss. zu dem Schlusse, daß die Angabe NIEBELS (Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1. 185), daß ohne Rücksicht auf das Alter des Fleisches die kleinsten im Pferdefleisch gefundenen Werte an Glykogen die höchsten bei den anderen Fleischarten erhaltenen Werte übertreffen, nicht aufrecht erhalten werden kann. Mit der im Reichsfleischbeschau-gesetz vorgeschriebenen quantitativen Glykogenanalyse für den Nachweis von Pferdefleisch kann weder das Vorhandensein, noch das Nichtvorhandensein von Pferdefleisch konstatiert werden. (PFLÜGERS Arch. 116. 347—67. 1/2. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

L. Marchlewski, *Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Zur Abweh.* Vf. stellt einige Ungenauigkeiten TSWETTS richtig, der sich beklagt (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 384—93; C. 1906. II. 1286), daß einige Autoren die Entdeckung eines zweiten grünen Farbstoffes in rohen Chlorophyllagg. C. A. SCHUNK und L. MARCHLEWSKI zuschreiben. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 534—35. 4/12. 1906. 24/1. 1907. Krakau. Chem.-med. Lab. d. Univ.) BRAHM.

E. Høst Madsen, *Über die Herapathitreaktion.* Vf. erklärt die Tatsache, daß die Chininherapathitreaktion nicht immer erhalten wird, damit, daß die AUTHENRIETHsche Vorschrift die Reagenzien nicht in der genau erforderlichen Menge darbietet. Im Gegensatz hierzu führt die von A. CHRISTENSEN angegebene Vorschrift immer zum Ziele. Man stellt das Reagens durch Auflösen von 1 Tl. Jod in 1 Tl. 50%ig. HJ, 0,8 Tln. H₂SO₄ u. 50 Tln. 70%ig. A. her u. versetzt die alkoh. Chininlag. mit einigen Tropfen oder 1 ccm dieses Reagenses. Nach kurzer Zeit scheiden sich die Herapathitkrystalle, 4C₂₀H₂₄O₂N₂ · 3H₂SO₄ · 2HJ · J₄, ab. Das Reagens kann vorrätig gehalten werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 442. [10/12. 1906.] Kopenhagen.) DÖSTERBEHN.

Hermann Fühner, *Beitrag zur Kenntnis der Thalleiochinreaktion.* (Fortz. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2713; C. 1905. II. 1135.) Wird Dichlorketochinolinchlorhydrat mit verd. A. am Rückflußkühler gekocht oder gepulvertes Dichlorketochinolin in h. Natriumdisulfidlag. eingetragen und bis zur Lag. erhitzt, so bildet sich im Sinne der beiden folgenden Gleichungen 5-Chlor-6-oxychinolin, C₉H₆ONCl (I.), welches mit dem von ZINCKE und MÜLLER (LIEBIGS Ann. 264. 211; C. 91. II. 814) auf einem anderen Wege gewonnenen Prod. identisch ist:

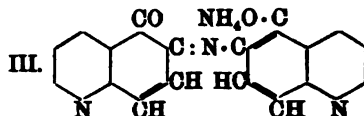
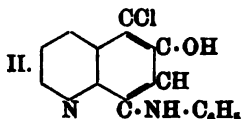
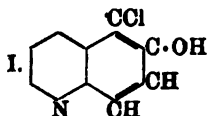


Beim Behandeln des Chloroxychinolinchlorhydrats in wss. Lag. mit Chlor wird das Dichlorketochinolin regeneriert.

Mit überschüssigem Anilin reagiert das Dichlorketochinolin in gelinder Wärme unter B. von 5-Chlor-6-oxy-8-anilinochinolin (Monochlor-p-oxychinolinylphenylamin), C₁₈H₁₁ON₂Cl (II.), welches aus A. zuerst in derben, dunkelbraunen Nadeln, bei vermehrtem Wasserzusatz in feinen, gelben Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, F. 127—128°, auskrystallisiert und sich aus der alkal. Lag. auf Zusatz von Essigsäure in Form eines blaß schwefelgelben, flockig-krystallinischen, beim Abfiltrieren hellbraun werdenden Nd. abscheidet. Das Chlorhydrat und Sulfat bilden kleine, zinnoberrote Krystalle, die durch h. W. zerlegt werden, in h., saurem W. aber

unzers. I. sind. Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet das Dichlorketochinolin ein braunes, mit Methylamin ein rotes, in alkoh. Lsg. stark eosinartig fluoreszierendes Produkt. Das Kondensationsprodukt mit β -Naphthylamin ist chlorophyllgrün, dasjenige mit p-Aminochinolin braungrün gefärbt. Die alkoh. oder alkoh.-was. Lsgg. des Dichlorketochinolins geben mit NH_3 die für die Thalleiochinr. typische Grünfärbung. Daher muß dieses Dichlorketon in der mit Chlorwasser versetzten Lsg. des p-Oxychinolins vorhanden sein, damit durch NH_3 eine smaragdgrüne Färbung zustande kommt.

Sind die Lsgg. des Dichlorketons genügend konz. und nicht zu stark alkoholhaltig, so setzt sich nach Zusatz von NH_3 nach längerem Stehen ein blauer, amorpher Nd. ab, der dem Thalleiochin von BRANDES entspricht und für den Vf. den Namen Thalleiochinolin vorschlägt. Zur Darst. dieses *Thalleiochinolins* (*Dichinolyldaminammoniak*), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (III.), versetzt man eine Lsg. von 2 g Di-



chlorketochinolinchlorhydrat in 80 cem k. A. mit 600 cem W. u. auf einmal mit 40 cem 15%ig. NH_3 neutralisiert, sobald sich der blaugrüne, flockige Nd. gebildet hat, mit verd. Essigsäure, wäscht wiederholt durch Dekantieren mit W. aus u. trocknet das Prod. schließlich im Vakuum über H_2SO_4 und KOH. Dunkelblaues, amorphes, hygroskopisches Pulver ohne Metallglanz, schm. nicht, nur spurenweise l. in W., Ä., Chlf., Essigester und PAe., etwas mehr in A., kaum l. in k. Alkalien, leichter in h. Alkalien, wobei Zers. eintreten kann, l. in Mineralsäuren mit carminroter bis rotbrauner Farbe, wird in ammoniakalischer Suspension durch H_2S zu einem braunen, an der Luft sich wieder grün färbenden Prod. reduziert. Die Vers., aus dem Ammoniumsals andere Salze darzustellen, verliefen wenig befriedigend. Das Thalleiochinolin reagiert mit Benzoylchlorid in Ggw. von Natronlauge, desgleichen mit Anilin bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Eg.-Lsg. Versetzt man die ursprüngliche Dichlorketonlsg. mit einem anderen Alkali als NH_3 , so beobachtet man höchstens eine rasch vorübergehende, niemals aber eine beständige Blaufärbung und diese auch nur auf Zusatz von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, nicht aber auf Zusatz von Na_2CO_3 oder NaOH. Der rasch verschwindenden Blaufärbung folgt eine braune Fällung, welche man durch Na_2CO_3 und NaOH von vornherein erhält und auch durch NH_3 erzielt, wenn man dieses der Dichlorketonlsg. nicht auf einmal im Überschuß, sondern in kleinen Portionen nach und nach zusetzt.

Zur chemischen Charakterisierung der Thalleiochinr. läßt sich auf Grund der vom Vf. ausgeführten Unters. folgendes sagen. Die erste Phase der Rk. besteht, jedenfalls beim p-Oxychinolin, voraussichtlich auch beim Cuprein, in der B. eines Dichlorketons durch Chlorwasser. Aus diesem entsteht in der zweiten Phase durch Einw. von NH_3 ein Chinonimidfarbstoff. Wie aber das Chlorsubstitutionsprod. der in der Phenolgruppe methylierten Derivate, p-Chinanisol und Chinin, konstituiert sein wird, muß durch weitere Verss. aufgeklärt werden.

Anhang. Über die Einw. von NH_3 auf 5,6(β)-Chinolinichinon. Die Lsg. des 5,6-Chinolinichinonchlorhydrats wird durch NH_3 beständig, durch andere Alkalien vorübergehend blaugrün gefärbt. Dieses durch Einw. von NH_3 auf das Chinolinichinon entstehende blaugrüne Prod. ist nach Ansicht des Vf. identisch mit dem Thalleiochinolin, obgleich es nicht gelang, einen direkten analytischen Beweis dafür zu erbringen. (Arch. der Pharm. 244. 602—22. 22/12. 1906. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBREHN.

Wilhelm Vaubel u. Otto Scheuer, *Zur Frage der Bestimmung der Gerbsäure in Gerbstoffen*. VAUBEL hat früher (Z. f. angew. Ch. 18. 389; C. 1903. I. 1248) gezeigt, daß die mehrwertigen Phenole in alkal. Leg. ein in seiner Größe von der Konzentration des Alkalis abhängiges Absorptionsvermögen für O besitzen. Da nun die Gerbstoffe mehrwertige Phenole sind, so wird die O-Aufnahme der reinen Gerbsäure unter bestimmten Verhältnissen nach Volumen und Gewicht gemessen u. daraus ein Titer berechnet, der als Grundlage für die Best. der Gerbstoffe angenommen wird. — *O-Aufnahme der Gerbsäure, volumetrisch bestimmt* (cf. THOMPSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 689; C. 1902. II. 1395). Der Inhalt des dabei verwendeten App. (Fig. 22) beträgt 600—700 ccm und muß bis zu den beiden Hähnen genau gemessen werden, da der absorbierte O durch Nachfüllen von NaOH

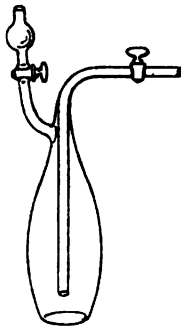


Fig. 22.

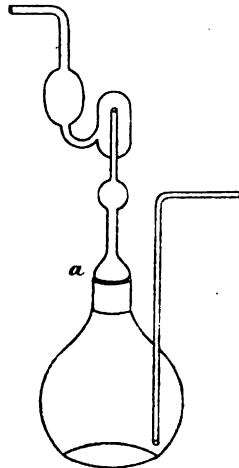


Fig. 23.

durch den Scheidetrichter ermittelt wird. Bei Beginn eines Vers. wird der App. durch Luftverdrängung mit O gefüllt und mit 20 ccm einer Gerbsäureleg. von bekanntem Gehalt u. 100 ccm Natronlauge beschickt. Man läßt dann bei 17° stehen, bis nach 2 Tagen die Absorption praktisch beendet ist. Bei Anwendung von n. NaOH verbraucht 1 g Gerbsäure im Mittel 229,03 ccm O (0°, 760 mm). — *O-Aufnahme der Gerbsäure, nach dem Gewicht gemessen*. Der Vers. wird in einer Voitflasche von ca. 100 ccm Inhalt, an welche eine mit H₂SO₄ zu füllende Trockenvorrichtung angebracht ist, ausgeführt (Fig. 23). Das Gefäß wird mit 50 ccm NaOH beschickt, verschlossen und gewogen; hierauf bringt man durch Öffnen bei a 0,5 g Gerbsäure ein und leitet nun getrockneten O oder Luft bis zur Gewichtskonstanz durch den App., was 24 Stdn. beansprucht. Als notwendig erweist sich die Einhaltung der Temperatur 12—18° und der Ausschluß direkten Sonnenlichtes. Luft oder O ergeben den gleichen durchschnittlichen Wert: 0,3092 g O auf 1 g Gerbsäure, während die Umrechnung des volumetrischen Wertes 0,3280 g O liefert. Legt man diese Werte — je nach der Methode — der Umrechnung der bei der Unters. von Gerbstoffen ermittelten O-Zahlen zugrunde, so kommt man zu Werten, welche gut mit den nach den Hauptpulvermethoden bestimmten zusammenfallen. (Z. f. angew. Ch. 18. 2130—33. 28/12. [16/10.] 1906. Darmstadt.) FRANZ.

V. Boulez, *Bestimmung der Terpenalkohole, wie Linalool, in den ätherischen*

Ölen. Bekanntlich lassen sich gewisse Terpenalkohole, u. a. auch *Linalool*, ihrer Menge nach nicht nach dem Acetylierungsverf. bestimmen. Vf. glaubt, diesem Übelstande dadurch abhelfen zu können, daß er derartige Alkohole oder die sie enthaltenden äth. Öle mit einem indifferenten Lösungsmittel verd. u. nun erst die Acetylierung vornimmt; auf 5 g Öl verwendet er 25 g Terpentinöl u. erhält diese Mischung mit 40 g Acetanhydrid und 3–4 g Na-Acetat 3 Stdn. lang in gelindem Sieden. Selbstverständlich sind SZ. und EZ. des betreffenden Öles, sowie diejenige Menge Essigsäure, die das Terpentinöl bindet, vorher zu ermitteln u. vom Gesamtergebnis in Abzug zu bringen. Vf. gibt an, daß bei dieser Arbeitsweise, die er auch für andere u. besonders tertiäre Alkohole empfiehlt, Linalool (Kp., 84–86°) sich als 98–100%ig erweist, und der Gehalt an Linalool in Linaloeöl zu 80–90% gefunden wird. (*Les Corps Gras industriels* 33. 178–79. 1/1. 1907. [Dex. 1906.] Lille.)
HELLE

Jean Vamvakas, Anwendung des Nesslerschen Reagens zur Charakterisierung der Gummiarten. Wie Vf. bereits früher (*Ann. Chim. anal. appl.* 11. 161; C. 1906. II. 167) gezeigt hatte, erhält man durch NESSLERsches Reagens charakterist. Ndd. bei Saponin, Dextrin etc. Ebenso geben Gummiarten derartige Ndd. *Mandelgummi* gibt nur in konz. Lsg. in der Kälte und auch in der Wärme einen gelben gummiartigen Nd., in verd. Lsg. entsteht kein Nd., ebenso bei Ggw. von Weinsäure. — *Arabischer Gummi* gibt in der Kälte und in Verdünnung 30:100 eine schmutzig-graue Emulsion, aus welcher sich beim Stehen ein grauer Nd. absetzt; in der Hitze bildet sich der graue Nd. sofort, entsteht aber nicht bei Anwesenheit der geringsten Menge Weinsäure. — *Tragant* gibt weder in der Hitze, noch in der Kälte einen Nd.; fügt man aber der Gummilsg. etwas Weinsäure und hierauf erst NESSLERs Reagens hinzu, kocht alles sodann, so erhält man einen schmutzig orange-farbenen Nd.

Diese Ndd. können vielleicht zur Charakterisierung u. Unterscheidung der verschiedenen Gummiarten verwendet werden. (*Ann. Chim. anal. appl.* 12. 12–13. 15. Jan. Canea.)
DITTRICH.

Giovanni Calvi u. Mario Malacarne, Ein neuer Beitrag zum toxiologischen Nachweis von Blausäure. Bei einem Vergiftungsfall mit Cyanalkali machten auch Vf. die Beobachtung, daß die Zers. der Alkalicyanide durch die Luft sehr beschleunigt wird, wenn diese sich in Ggw. organischer, in Zers. begriffener Substanzen u. in einem sauren Medium befinden, wie es die erbrochenen Substanzen darstellen. Wie schon von anderen Forschern beobachtet, ist eine verhältnismäßig lange Zeit erforderlich, damit die ganze in einem Leichnam vorhandene Blausäure sich vollständig zers. 95%ig. A., der die Zers. von Eingeweiden aufzuhalten vermag, verzögert auch die Zers. der in ihnen enthaltenen Blausäure derart, daß man dieses Gift noch einen Monat nach dem Tode nachweisen kann. (*Giorn. Farm. Chim.* 56. 5–9. 15/1. [Jan.] Turin. Chem. Lab. d. Hyg. Inst.)
ROTH-Cöthen.

Julius Tóth, Beitrag zur Kohlenoxydbestimmung im Tabakrauche. Nach Angabe der Literatur schildert Vf. seine Methode zur Best. des CO im Tabakrauche, bsw. in demjenigen Anteil desselben, der auch beim gewöhnlichen Rauchen in den Organismus gelangt. Arbeitsweise u. Apparat sind im Original genau beschrieben. Das gebildete CO ließ Vf. nach seiner Reinigung über J₂O₃ streichen; das hierdurch in Freiheit gesetzte J wurde in KJ-Lsg. absorbiert und schließlich mit Thio-sulfat gemessen. Es gelangten verschiedene Tabaksorten zur Unters.; die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Geht das Brennen des Tabaks unter normalen Verhältnissen, d. h. der Praxis entsprechend vor sich, so enthält der Rauch nur unbe-

deutende Mengen CO (0,1—0,3 ccm auf 1 g Tabak). (Chem.-Ztg. 31. 98—99. 30/1. Budapest. Techn. Lab. der Landw.-chem. Zentralanstalt.)

GEITZ.

Technische Chemie.

Heinrich Heller, *Der Kammerapparat „ein neuer Essigbildner“*. Der von LENZE (S. 510) mit dem Namen Kammerapp. bezeichnete Bildner ist dem Vf. bereits 1896 durch DRP. 62029 geschützt. (Deutsche Essigindustrie 11. 33—34. 1/2.)

GEITZ.

H. Pellet, *Die reduzierenden Zucker der Rohrsuckermelassen und deren Einfluss auf die Qualität und Quantität derselben*. Vf. bespricht sämtliche Momente, die für die Qualität und Quantität der Melasse in Frage kommen können. Er glaubt, die Melassebildung sei eine Funktion des wasserbindenden Vermögens des Nichtsuckers und der Löslichkeit des Rohrsuckers in der gebundenen Wassermenge. Für Rohrsucker wie für Rübensuckermelasse sollen die gleichen Verhältnisse maßgebend sein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 669—72. Nov. 1906.)

BRAHM.

H. Pellet, *Die Menge der in den Melassen enthaltenen Sulfite und Sulfate*. Vf. gibt eine kurze Betrachtung über die verschiedenartige Verwendung von SO₂ im Betriebe u. die Schnelligkeit der Umlagerung der Sulfite in Sulfate. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 749—50. Dez. 1906.)

BRAHM.

H. Pellet, *Die Reinheit der letzten Diffusionsläufe*. Vf. glaubt, daß die Angaben über die Reinheit und den Gehalt der Zuckersäfte einer Diffusionsbatterie mit Fehlern behaftet sind, die durch eine Reihe von Momenten bedingt sein können, und macht einige Vorschläge, um den Gehalt möglichst genau zu bestimmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 750—53. Dez. 1906.)

BRAHM.

Walter Vieweg, *Neue Zellstoffforschungen*. Vf. bringt zunächst Wichtiges der älteren Literatur, worauf er die Veröffentlichungen über Unters. im Jahre 1906 erörtert und schließlich auf die Kolloid-Chemie, von der für eine erfolgreiche Celluloseforschung viel erwartet werden muß, eingeht. (Chem.-Ztg. 31. 85. 26/1.)

GEITZ.

L. Lévy, *Lassen sich die Gesetze der Immunität in der Praxis verwerten?* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Immunitätslehren und gibt Anregungen, wie sich diese Theorien in der Praxis, speziell in den Industrien, die mit Fermenten arbeiten, Hefeindustrie, Spiritusbrennerei und Bierbrauerei verwerten lassen könnten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 634—44. Nov. 1906.)

BRAHM.

W. Suida, *Studien über die Ursache der Färbung animalischer Fasern*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 27. 225; C. 1906. I. 1680.) Nach den früheren Unters. erscheint es möglich, den Färbevorgang, abgesehen von gleichzeitigen physikalischen Prozessen, als eine Salzbildung aufzufassen, welche entweder durch eine amphotere Gruppe des Eiweißkörpers oder durch die amphotere Natur des Eiweißes selbst bedingt sein kann. Im ersteren Falle müßte unter den hydrolytischen Spaltungsprodd. ein Körper zu finden sein, der mit sauren oder basischen Farbstoffen unl. Verbb. zu bilden vermag, während auf der anderen Seite Verbb. mit nur sauren oder nur basischen Eigenschaften erhalten werden müßten. Die Entscheidung dieser Fragen wird aber sehr erschwert, da die meisten Spaltungsprodd. wieder amphoter sind neben einigen, nur in geringer Menge vorhandenen, mit deutlichen sauren oder basischen Eigenschaften; und ferner darf man aus der ev. Löslichkeit von Salzen

der Spaltungsstücke nicht ohne weiteres auf die der Salze des Eiweißes zurückschließen, da die Löslichkeit von der Größe der Molekel abhängig ist. Nun vermag Leim weder mit sauren, noch mit basischen Farbstoffen Ndd. zu geben, wohl aber WITTES Pepton, das auch die solide Färbung der Wolle verhindert. Leim gehört zu der gegen Trypsin beständigen Antigruppe und enthält das Glykokoll u. Phenylalanin, WITTES Pepton enthält neben der Antigruppe noch Protalbumose als Hemigruppe, welche leicht spaltbar ist und Tyrosin und Tryptophan liefert. Da nun Wolle bei längerer Behandlung mit verd. Säuren eine Abschwächung ihrer Färbereigenschaften erleidet, so ist zu vermuten, daß die leicht spaltbare Hemigruppe Träger derselben ist. Zur experimentellen Prüfung dieses Gedankenganges wurden mehrere Eiweißspaltungsprodd. mit Farbstoffen und Beissalzen unter den bei der Färberei üblichen Bedingungen zusammengebracht.

Diese Verss. ergeben, daß alle aliphatischen *Monaminsäuren*, ihre N-Alkyl- u. Guanidyl-derivate, sowie die durch Ersatz von an C gebundenem H durch aromatische Gruppen abzuleitenden Verbb. nicht imstande sind, mit Farbstoffen wl. oder unl. Verbb. zu bilden. (Abweichende Resultate erhielten unter anderen Bedingungen GNEHM und RÖTHELI, Z. f. angew. Ch. 11. 501; C. 98. II. 153.) Nur *Arginin*-nitrat, *Histidin*-chlorhydrat und salzsaure *Glutaminsäure* zeigen ein abweichendes Verhalten. (Lysin konnte nicht untersucht werden.) Arginin-nitrat und Histidin-chlorhydrat werden in Ggw. von Natriumacetat durch saure Farbstoffe gefällt, z. B. durch Krystallponceausäure oder Orange II, nicht aber durch basische, auch nicht durch β -Naphthol-6-8-disulfosäure, Naphthionsäure oder Sulfanilsäure. Glutaminsäure bildet dagegen mit den meisten basischen Farben Ndd., so mit Krystallviolett, Nilblau oder Safranin, wenn sie als HCl-Salz zur Rk. gebracht wird; die freie S. reagiert nicht. Analog verhält sich Asparaginsäure. Die Wrkg. dieser HCl-Salze wird wohl darauf zurückzuführen sein, daß in ihnen die zweibasische Natur der Säuren wirksam ist, wobei gewöhnlich wl. Salze entstehen.

Wesentlich anders verhalten sich Verbb., welche den aromatischen Kern an N gebunden enthalten und gleichmäßig amphoter sind; sie bilden mit basischen und sauren Farbstoffen wl. oder unl. Verbb., was indessen nicht für Tryptophan trifft, das ja als Indolderivat ebenfalls ein N am Kern besitzt. *Phenylglycin* gibt mit basischen Farben sofort Ndd. u. mit Farbsäuren in konz. Lsg. schöne Krystallisationen. Mit Krystallponceausäure wurde eine *Verbindung* $C_{74}H_{79}O_8N_{11}S_4$ erhalten, welche aus 3 Mol. Krystallponceausäure, 2 Mol. Phenylglycin, 3 Mol. NH_3 und 5 H_2O entstanden sein kann. (NH_3 war im Phenylglycin enthalten, aber auch ohne dasselbe entstehen Ndd.) Phenylglycin fällt auch die essigsauren Beizen. Noch wirksamer ist das Dipeptid *Phenylglycinylphenylglycin*, das Krystallponceau auch in neutraler Lsg. fällt. Ein Zusatz von Phenylglycin zum Farbbade verhindert die echte Färbung von Schafwolle. In *Phenyliminodiessigsäure* und *Phenylglycin-o-carbonsäure* überwiegt die Säurenatur, so daß sie nur Farbbasen und Acetatbeizen fällen können. Die drei *Aminobenzoesäuren* fällen Salze der Farbbasen und bilden mit Farbsäuren wl. gefärbte Krystallisationen. *Acetylanthranilsäure* fällt Farbbasen und Acetatbeizen, *Anthranilsäuremethylester* verhält sich fast wie Anilin. Aus Anthranilsäure und Krystallviolett erhält man die aus wenig h. W. umzukrystallisierende Verb. $C_{65}H_{63}O_{10}N_{11}$, welche aus 2 Mol. der Farbbase u. 5 Mol. S. besteht. Krystallponceausäure und Anthranilsäure geben die Verb. $C_{44}H_{38}O_{11}N_4S_4 + H_2O$, welche 1 Mol. Farbsäure und 2 Mol. Anthranilsäure enthält.

Schließlich wurden noch Harnstoff u. seine Derivate, sowie Anilin u. p-Amidophenol auf ihr Verhalten gegen Farbstoffe untersucht. *Harnstoff*, *Ureide* u. *Diureide* fällen keine Farbstoffe, *Biuret* u. *Monophenylharnstoff* fällen basische u. bilden mit sauren verschied. l. Verbb.; hier zeigt sich wieder der Einfluß der Phenylgruppe. *Guanidincarbonat* besitzt ein sehr starkes Fällungsvermögen für Farbsäuren

und Tannin, Farbbasen werden als Carbonate gefärbt. Aus Krystallponceansäure wird eine aus W. umskrySTALLISIERENDE Verb. $C_{41}H_{88}O_{17}N_{16}S_4$ erhalten, deren Zus. noch nicht gedeutet werden kann. Dagegen gibt Guanidin mit Komponentensäuren keine Ndd. *Aminoguanidinnitrat* gibt auch mit Salzen von Farbsäuren Ndd. Da nun die N-phenylierten Aminosäuren bisher im Eiweiß nicht aufgefunden worden sind, so könnten die Guanidindgruppen Ursache des Aufnahmevermögens der Wolle für Farbsäuren sein. Allein sind diese hierzu aber nicht befähigt, sondern nur in Ggw. einer NH_2 -Gruppe, wie aus dem Verhalten des Kreatins, andererseits aber des Arginins und Histidins zu ersehen ist. *Andin* u. *p-Aminophenol* verhalten sich wie einfache Basen, sie fällen die Sesquioxide, bilden aber keine wl. Verbb. mit Farbsäuren.

Aus diesen Unters. folgt also, daß einige Eiweißspaltungsprodd. mit Farbsäuren wl. Körper bilden können; die amphoteren Eigenschaften der Wolle sind aber wahrscheinlich in einem größeren Komplex besonderer Gruppen enthalten und gehen durch Hydrolyse verloren. Die polypeptidartige Verknüpfung kann ein Farbstoffaffinungsvermögen nicht besitzen, u. so sind die Polypeptide wahrscheinlich an Gruppen anderer Natur gebunden, welche diese Eigenschaft erst bedingen, und welche dann in der Hemigruppe zu suchen sein würden.

Das Verhalten von Eiweißkörpern gegenüber Farbstoffen (cf. HEIDENHAIN, PFLÜGERS Arch. 96. 440; O. 1903. I. 1434). *Elastin* und *Spongine* sind sehr widerstandsfähige Eiweißsubstanzen und haben nicht die Fähigkeit, Farbstoffe zu binden, sie sind also wirklich neutral und nicht amphoter. Dagegen werden *Casein*, *Fibrin*, *Wolle* u. *Seide* in solider Weise angefärbt; Casein gibt swar Farbe an das Spülwasser ab, es tritt indessen keine Entfärbung des Rückstandes ein, sondern die entstehende Lag. enthält gefärbtes Casein. Auch bei diesen Eiweißkörpern scheint wieder ein Zusammenhang zwischen Anti- oder Hemigruppe und Indifferenz oder Aktivität gegen Farbstoffe zu bestehen. Hieraus aber würde die Färbung als Salzbildung abzuleiten sein, was durch das unterschiedliche Verhalten von Wolle und Seide in einem Bade von Farbstoffgemischen experimentell belegt werden kann. Es ist schon lange bekannt — und wird in dieser Unters. durch zahlreiche Verss. bestätigt —, daß Seide viel saurer ist als Wolle, welche saure Körper stärker ansieht. Verss. mit den Eiweißkörpern ergaben, daß Elastin und Spongine in gemischten Bädern nur schlecht anfärben, Casein u. Fibrin verschiedene Töne annehmen, die denen der Seide näher stehen als denen der Wolle.

Die Eiweißspaltungsprodd. wurden auf ihr Verhalten gegen salpetrige S. untersucht, wobei sich ergab, daß *Tyrosin* und *Tryptophan* unter dem Einfluß von Licht gelb werden; Tryptophan ist bei weitem empfindlicher als Tyrosin. Beim Eingießen der mit salpetriger S. versetzten Lag. des salzsauren Tryptophans in die sodaalk. Lag. von Asokomponenten entstehen lebhaftere Färbungen. Da Tryptophan nur eine aliphatische NH_2 -Gruppe enthält, kann es keine Diazoverb. liefern; die auftretenden Farben müssen also auf eine andere Ursache zurückgeführt werden, was wohl auch auf die entsprechenden Eiweißrkk. zu übertragen sein wird. Tyrosin und Phenylalanin geben solche Färbungen nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 174—203. 22/12. [7/11.] 1906.)

FRANZ.

H. Wichelhaus, *Über Schwefelfarbstoffe*. Zur Vereinfachung der Bedingungen der B. von Schwefelfarbstoffen und um einen besseren Einblick in den Vorgang zu erhalten, schmolz Vf. N-freie Verbb. mit Schwefel allein (ohne Benützung von Schwefelalkalien) in O-freier Atmosphäre und kontrollierte die entweichenden Gase. Es stellte sich heraus, daß viele *natürliche Farbstoffe* unter diesen Bedingungen in Schwefelfarbstoffe übergehen, so Brasilin, Hämatorylin, Maclurin, Euxanthon etc. Sie entwickeln in der Schwefelschmelze H_2S und sind nachher in den meisten

Lösungsmitteln unl. Die Aufnahme erfolgt in Schwefelnatrium, die Färbung aus dieser Lag. ergibt sehr echte Farbtöne von braun bis schwarz. Auch künstliche Farbstoffe mit phenolartigem Charakter (Gallacetophenon, Aurin u. Fluorescein) geben Schwefelfarbstoffe. — Zur Darstellung des Schwefelfarbstoffs aus Fluorescein (gemeinsam mit W. Vieweg) erhitzt man 1 Teil Fluorescein (oder 1 Teil Phthalsäure und 2 Teile Resorcin) mit 5 Teilen S auf 250–280° unter häufigem Umrühren 6–8 Stunden auf 250–280°; der Farbstoff ist verschieden vom Thiofluorescein von GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1127; C. 99. I. 1183); dünne Lagg. (1:100000) sind blaurot, der Farbstoff zeigt rötlichen Ton, ist nicht l. in CS₂ und enthält 27 und mehr Prozente S. — Wendet man Dichlorphthalsäure und die Temperatur 230–240° oder Tetrachlorphthalsäure u. die Temperatur 230° an, ferner Chlorresorcin oder Nitroverb., so kann man den Farbenton verändern.

Aus diesen Verss. dürfte hervorgehen, daß sich bei der B. von Schwefelfarbstoffen nach CROISSANT u. BRETONNIÈRE aus Rohstoffen, die im wesentlichen aus Cellulose bestehen (Sägemehl, Stroh etc.) primär phenolartige Stoffe bilden, die bei der Oxydation Farbstoffe (Cörlignon?) geben, welche dann in der Schwefelschmelze Schwefelfarbstoffe liefern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 126–29. 26/1. 1907. [10/12. 1906].) BLOCH.

M. Rakusin, Über die künstlichen Bensine (mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse Rußlands). Vf. bringt Angaben über Fabrikation, Verwendung und Eigenschaften der Bensine, sowie deren Aufbewahrung in größeren Mengen. (Chem.-Ztg. 31. 3–6. 2/1.) GRITZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. Nr. 180157 vom 6/4. 1905. [16/1. 1907].

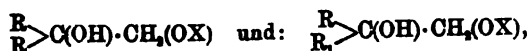
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten. Es wurde gefunden, daß halogensubstituierte Anthrachinone und deren Derivate bei der Behandlung mit Metallen, welche, wie z. B. Kupferpulver, imstande sind, Halogen zu entziehen, in Dianthrachinonyl u. deren Derivate übergeführt werden können. Man gelangt auf diese Weise zu einer Reihe von Verbb., welche wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen bilden. So können dieselben z. B. durch Einw. von aromatischen Aminen auf ihre Halogenderivate und nachherige Sulfierung in rote Wollfarbstoffe übergeführt werden. Ferner lassen sich das 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl und seine Derivate durch Abspaltung zweier Moleküle W. in neue Verbb. überführen, die z. B. in Form ihrer Sulfosäuren Wolle orangerot anfärben. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl aus 1-Jod-2-methylanthrachinon. Das Produkt läßt sich aus Xylol umkristallisieren und bildet dann gelbbraune Prismen, ll. in sd. Nitrobenzol und sd. Anilin. Bei längerem Kochen wird die Lag. in letzterem dunkelbraun. Die Lag. in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Kl. 12. Nr. 180202 vom 29/4. 1904. [16/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177615 vom 30/3. 1904; vgl. C. 1906. II. 1791.)

Auguste Béhal und Marcel Sommelet, Paris, Verfahren zur Darstellung von

Alkoxyglykolen. Die Abänderung des durch Patent 177 615 geschützten Verf. zur Darst. von Alkoxyglykolen der Formeln:



ist dadurch gekennzeichnet, daß man nicht Alkoxyketone mit Organomagnesiumverbb., sondern Halogenmethylalkyläther in Ggw. von Metallen oder die entsprechenden *Organometalloverbb.* mit Ketonen, Nitrilen oder Säureamiden kondensiert u. bei Verwendung von Nitrilen oder Säureamiden die entstehenden Prodd. noch mit Organomagnesiumverbb. der Formel: Hal·Mg·R umsetzt. Gegenüber dem Verf. des Hauptpatents bietet diese Umänderung häufig den Vorteil, billigere u. leichter zugängliche Ausgangsmaterialien benutzen zu können. Die Kondensation wird durch *Magnesium*, *Zink* oder ein Metallpaar, wie z. B. das Zinkkupferpaar, bewirkt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. des *Alkoxyglykols* $\text{C}_6\text{H}_{17}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Kp_{30} . 140—150°, aus *Pelargoniumsäurenitril* oder *-amid*. Ferner sind als Beispiele angeführt die Darst. von *Äthoxy(1)methyl(2)ecanol*, $\text{C}_6\text{H}_{17}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Kp_{30} . 142—144°, D° . 0,8833, aus *Methyloctylketon* u. *Chlormethyläthyläther* oder aus *Octylbromid* und *Äthoxyacetone* (Äthoxyacetoneitril + Methyljodid) oder aus *Pelargonäurenitril*, *Chlormethyläthyläther* und Methyljodid; sowie die Darst. von *Äthoxy(1)methyl(2)undecanol*, $\text{C}_6\text{H}_{19}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Kp_{17} . 153—155°, D° . 0,880, aus *Methylnonylketon* und *Chlormethyläthyläther* und schließlich die Darst. von *Äthoxy(1)methyl(2)dodecanol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Kp_{18} . 160—162°, D° . 0,878, aus *Methyldecylketon* und *Chlormethyläthyläther*.

Kl. 12. Nr. 180 203 vom 23/7. 1905. [16/1. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine.* Während *as-Trichloranilin*, $\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:4:5$, welches also nur ein Chloratom in o-Stellung zur Aminogruppe enthält, mit Jodmethyl im molekularen Verhältnis 20 Stunden auf dem Wasserbad unter gewöhnlichem Druck erhitzt, 50% der Theorie an monoalkylierter Base liefert, erhält man aus dem doppelt orthohalogen substituierten *s-Trichloranilin*, $\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:4:6$, unter den gleichen Bedingungen überhaupt kein alkyliertes Prod.; desgleichen entsteht beim Arbeiten unter Druck durch Erhitzen von *as-Trichloranilin* mit Chlormethyl unter Zusatz von Magnesia und W. in einer Rührbombe während 40 Stunden auf 125° eine reichliche Menge von *as-Monomethyltrichloranilin*, während unter gleichen Bedingungen *s-Trichloranilin* unverändert bleibt. Bei acylierten Chloranilinen genügt fernerhin schon ein einziges in o-Stellung zur Acylaminogruppe befindliches Halogenatom, um glatte Alkylierung zu vereiteln. So findet beim Erwärmen von *as-Acetyltrichloranilid* oder *v-Acetyltrichloranilid*, $\text{NH}\cdot\text{Ac}:\text{Cl}:\text{Cl}:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:3:4:5$, in alkoh. Lsg. mit Natrium und Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflußkühler nur eine teilweise Alkylierung der Acetverb. statt; es tritt der Hauptsache nach Abspaltung der Acetgruppe ein. An Stelle der zu erwartenden Acetylalkylverb. erhält man neben kleinen Mengen sekundärer Base und unveränderter Acetverb. der Hauptsache nach die ursprüngliche primäre Base zurück. Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist, die acylierten Tri- und Tetrahalogenaniline mit beiderseitig durch Halogen besetzter o-Stellung, sowie das acylierte Pentachloranilin in Form ihrer Natriumverbb. durch die Einw. von Halogenalkyl in Acylalkylpolyhalogenaniline zu verwandeln. Diese Verwandlung erfolgt sogar in glatter Weise, und es ist also durch die Einführung des Acyls sogar eine derartige Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms eingetreten, daß die vorher kaum zugängliche Stelle mit großer Leichtigkeit Alkylgruppen aufnimmt. Die Patentschrift

enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *as-Äthylacetyltrichloranilid*, F. 73–74°, und von *as-Methylacetyltrichloranilid*, F. 96–97°, aus *as-Acetyltrichloranilid*, $\text{NH}\cdot\text{Ac}:\text{Cl}:\text{Cl}:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:3:4:6$; ferner von *s-Benzylacetyltrichloranilid*, F. 97°, aus *s-Acetyltrichloranilid*, sowie von *as-Benzylbenzoyltrichloranilid*, F. 134°, aus *as-Benzoyltrichloranilid*. Die Prodd. sollen in erster Linie als Campherersatzmittel bei der Fabrikation celluloidartiger Körper Verwendung finden.

Kl. 12. Nr. 180204 vom 23/7. 1905. [18/1. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- u. mehrfach gechlorter aromatischer Amine*. Das Verf. zur Darst. von Alkylacylverb. drei- u. mehrfach gechlorter aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylverb. der genannten Amine mit Säurechloriden oder Säureanhydriden behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *s-Methylacetyltrichloranilid*, F. 89–90°, aus *s-Monomethyltrichloranilin*, F. 28–29°, *s-Äthylacetyltrichloranilid*, F. 50–51°, aus *Äthyltrichloranilin* (Kp_{760} 148–153°), *s-Benzylacetyltrichloranilid*, F. 61°, aus *s-Monobenzyltrichloranilin* (Kp_{760} 225–227°) und von *s-Äthylbenzoyltrichloranilid*, F. 127–128°, aus *s-Monoäthyltrichloranilin*. Die Prodd. sollen als Campherersatzmittel bei der Fabrikation von celluloidartigen Körpern Verwendung finden. Die als Ausgangsmaterial dienenden Basen kann man durch Chlorieren der Chlorhydrate der Alkylverb. niederer chlorierter Aniline erhalten, und zwar 1. die Alkylprodd. des *s-Trichloranilins* aus den entsprechenden Alkylprodd. des Anilins, 2. die Alkylprodd. des *as-Tetrachloranilins* aus den entsprechenden Alkylprodd. solcher niederer chlorierter Aniline, welche ein Chloratom in Metastellung zur Aminogruppe enthalten, 3. die Alkylprodd. des *Pentachloranilins* aus den entsprechenden Alkylprodd. solcher niederer chlorierter Aniline, welche zwei Atome Chlor in Metastellung zur Aminogruppe enthalten.

Kl. 12. Nr. 180529 vom 29/10. 1904. [25/1. 1907].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten*. Das Verf. zur Darst. beständiger Verb. aus Aldehyden und Hydrosulfiten besteht darin, daß man 1 Mol. eines Aldehyds auf 1 Mol. eines Hydrosulfits bei Ggw. solcher Mittel einwirken läßt, welche saures Sulfit in neutrales Sulfit überzuführen geeignet sind. Man erhält so Verb., die auf 1 Mol. Aldehyd 1 Atom Schwefel in der Oxydationsstufe SO enthalten und, abgesehen von Krystallwasser, der empirischen Formel $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{Me}$ entsprechen, die Salze der *Aldehydsulfoxylsäuren*. Die Alkalisalze der unter Verwendung von fetten Aldehyden darstellbaren Verb. sind im allgemeinen ll., diejenigen der aus aromatischen Aldehyden erhältlichen Prodd. dagegen wl. Alle diese Verb. reduzieren neutrale Indigocarminlegg. erst in der Hitze, angesäuerte Legg. bereits in der Kälte und lassen sich durch Behandeln mit Bisulfiten wieder in die entsprechenden Salze der hydroschwefligen S. zurückverwandeln. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von *Formaldehyd*, *Acetaldehyd* und *Benzaldehyd* einerseits und *Natrium-* und *Zinkhydrosulfit* andererseits. — Statt fertigen Formaldehyds kann man auch *Formaldehydbisulfit* oder *Formaldehydhydrosulfit* anwenden. Das Benzaldehydnatriumsulfoxylat krystallisiert in langen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen; es verbindet sich mit Natronlauge zu einem in W. all. krystallisierbaren Salz und gibt in wss. Leg. mit Kalkhydrat und Barythydrat wl. Fällungen.

Bibliographie.

- Annali di Chimica medico-farmaceutica e di Farmacologia.** Direttori: P. ALBERTONI e I. GUARESCHI. Milano. 8. — Anno 1907 (12 fascicoli). Mark 14.
- Authenrieth, W.,** Qualitative chemische Analyse. Leitfadern zum Gebrauche in chemischen Laboratorien. 2., umgearbeitete Auflage. Tübingen 1907. gr. 8. XII. u. 227 SS. mit 1 Tafel. Mark 5.
- Bailey, G. H.,** New Matriculation Chemistry. 3. edition, rewritten and enlarged, by W. Brigga. London 1906. 8. 536 pg. cloth. Mark 6.
- Baumhauer, H.,** Kurzes Lehrbuch der Mineralogie, mit Abriß der Petrographie. 3. Auflage. Freiburg 1906. gr. 8. VIII u. 224 SS. mit 191 Figg. Mark 2,80.
- Branner, J. C.,** A Bibliography of Clays and the Ceramic Arts. New-York 1906. 8. 451 pg. Mark 8.
- Clowes, F., and Coleman, J. B.,** Elementary practical Chemistry. Part II: Analytical Chemistry, qualitative and quantitative, 5. edition. London 1906. 8. 254 pg. with figures. cloth. Mark 2,70.
- Part I: General Chemistry. 4. edition. 1903. 246 pg. with figures. cloth. Mark 2,70.
- Droit, L. G.,** Contribution à l'étude de la Nicotine et de ses composés aldéhydiques. Paris 1905. gr. in-8. 99 pg. Mark 4.
- Findlay, A.,** Practical Physical Chemistry. London 1906. 8. 294 pg. cloth. Mark 5.
- Fischer, H. W.,** Der Anerstrumpf. Stuttgart 1906. gr. 8. 30 SS. mit 7 Figuren. Mark 1,20.
- Heil, A., und Esch, W.,** Handbuch der Gummiwaren-Fabrikation. Dresden 1906. gr. 8. 252 SS. mit Abbildungen. Mark 10.
- Helmholtz, H. v.,** Vorlesungen über theoretische Physik. Herausgegeben von A. KÖNIG, O. KRIGAR-MENZEL, F. RICHARZ und C. RUNGE. Band IV: Vorlesungen über Elektrodynamik u. Theorie des Magnetismus, herausgegeben von O. Krigar-Menzel und M. Laue. Leipzig 1907. gr. 8. X u. 406 SS. mit 30 Figuren. Mark 16.
- Das jetzt vollständige Werk, 6 Bände (Band I in 2 Abteilungen). 1897 bis 1907. 58 u. 390, 255, 270, 416, 382 u. 431 SS. mit 1 Bildnis. Mark 88, gebunden Mark 98,50.
- Holleman, A. F.,** Lehrbuch der organischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 5., verbesserte Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. mit Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Hummel, J. J.,** Colouring Matters for Dyeing in Textiles. New and revised edition, edited by P. N. Hasluck. London 1906. 8. 160 pg. with illustrations. cloth. Mark 2,50.
- Mordants, Methods and Machinery used in Dyeing. New and revised edition, edited by P. N. Hasluck. London 1906. 8. 160 pg. with illustrations. cloth. Mark 2,50.
- Textile Fabrics and their Preparation for Dyeing. New and revised edition, edited by P. N. Hasluck. London 1906. 8. 160 pg. cloth. Mark 2,50.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp u. J. Troeger. Für 1900. Heft 2. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 241—480. Mark 10.

- Derselbe. Für 1904. Heft 10. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 2113—2288 u. XLVII—CII. Mark 10.
- Jahrgang 1904, jetzt vollständig, 2390 SS. Mark 100.
- Journal of Atomistics, Ionology and Raumchemistry. Edited by E. H. WALTER and an able Corps of Collaborators. (In English, German or French.) London 1906. 8. — Volume I (6 nrs.). Mark 24.
- L'Industria Chimica. (La Chimica industriale.) Rivista tecnica industriale e commerciale. Torino. 8. — Anno 1907 (24 ni.).
- L'Industrie Frigorifique. Organe du Syndicat général de l'industrie frigorifique. Paris 8. — Année 1907 (12 nos.). Mark 14.
- Kerl, B., Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie. 3. Auflage, bearbeitet von E. Cramer u. H. Hecht. Braunschweig 1907. gr. 8. XLIII u. 1588 SS. mit 1 Tabelle u. 518 Figuren. Mark 45.
- Mattson, G., Pyrenets Konstitution och Genesis. Synteser och syntetiska försök. Helsingfors 1905. 8. 162 pg. Mark 3.
- Molina, R., Esplosenti e modo di fabbricarli. 2. edizione, completamente rinnovata, con l'aggiunta di un'ampia trattazione degli Esplosivi moderni. Milano 1906. 12. XXXII e 402 pg. Mark 3,50.
- Ohmann, O., Chemisch-mineralogischer Kursus. Leitfaden der Chemie und Mineralogie. 4. Auflage. Berlin 1907. gr. 8. 199 SS. mit 1 Spektraltafel und 147 Figuren. Mark 1,80.
- Park, J., Cyanide Process of Gold Extraction. 4. English edition, revised and enlarged. London 1906. 8. 256 pg. cloth. Mark 8.
- Pellerin, G., Guide pratique de l'Expert-Chimiste en Dénrées alimentaires. Avec préface par JACQUEMIN. Nancy 1906. 8. 690 pg. av. 86 figures. Mark 10.
- The Pharmaceutical Era. Weekly Pharmaceutical Journal. New-York. 4. — Year 1907 (52 nrs.). Mark 12.
- Pharmaceutical Journal and Transactions, published by the Pharmaceutical Society of Great Britain. London. roy. 8. — Year 1907 (52 nrs.). Mark 24.
- Schmidt, W., Atomgewichtsformel, Atomauflösung, ein Beitrag zur einheitlichen Auffassung von Energie u. Materie. Karlsruhe 1906. 8. 45 SS. mit 1 Tabelle. Mark 1,20.
- Stange, A., Das Deutsche Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik. München 1906. 8. 120 SS. mit 1 Tafel u. 11 Abbildungen. Mark 3.
- Szilágyi, J., Die Betriebskontrolle der Spiritusfabrikation. Berlin 1906. gr. 8. mit 2 Plänen, 1 Farbendrucktafel und 48 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Tschirch, A., Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsaft. Historisch-kritische u. experimentelle in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen. 2., stark erweiterte Auflage. 2 Bände. Berlin 1906. gr. 8. XXII und 1268 SS. mit 104 Abbildungen. Mark 32.
- Ullmann, M., Die Deutsche chemische Dünger-Industrie. Stralsund 1906. gr. 8. VII und 205 SS. mit 2 Karten, 1 Tafel und Figuren. Mark 10.
- Zeuner, G., Technische Thermodynamik. 3. Auflage (zugleich 5. Auflage der „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie“). 2 Bände (I: Fundamentalsätze der Thermodynamik; Lehre von den Gasen. II: Lehre von den Dämpfen). Leipzig 1906. gr. 8. 453 und 470 SS. mit Tabellen (30 SS.) und 65 Figuren. Mark 28.

Strache, H. 662.
Suida, W. 677.
Sundström, S. 650.
Skillard, B. 612.
Tammann, G. 620.
Temme, P. 629.
Teyzeira, G. 653.
Thiel, E. 628.
Thoms, H. 637.
Tingle, J. B. 632.

Tóth, J. 676.
Trillat, A. 630.
Tunmann 643.
Vamvakas, J. 676.
Vanzetti, B. L. 604.
Vaubel, W. 675.
v. Vegesack, A. 620.
Vereinig. Fabriken für
Laboratoriumsbedarf
601.

Vernon, H. M. 649.
Vieweg, W. 677. 680.
Völtz, W. 650.
Vogt, J. H. L. 659.
Wagner, H. W. 666.
Wedekind, E. 636.
Wedemeyer, K. 654.
Weidert, F. 605.
v. Wendt, G. 650.

Werner, A. 613. 614.
Wichelhaus, H. 679.
Windaus, A. 626.
Wirsing, A. 638.
Wohl, A. 625.
Zambonini, F. 657.
660.
Zechentmayer, K. 608.
Zwianer, K. 628.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

14. Februar 1907.

- 10b. B. 41349. Kohle, Torf, Mooreerde, Verfahren zur Briquetierung von — mittels überhitzten Dampfes und Naphthalinsulfates. Jakob Buß, München, und Carl Fohr, Schloß Wallenburg bei Miesbach. 27/2. 1906.
121. C. 13797. Überschwefelsäure, Verfahren zur Umwandlung von — in Wasserstoffsuperoxyd. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 15/7. 1906.
121. C. 14582. Wasserstoffsuperoxyd, Verfahren zur Darstellung und Gewinnung von —; Zus. s. Anm. C. 13796. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 15/7. 1906.
121. M. 29081. Schwefelsäurefabrikation, Tangentialkammer für —. Dr. Theodor Meyer, Offenbach a. M. 2/2. 1906.
- 12k. P. 17862. Ammoniakwasser, Verfahren zur Herstellung von hochkonzentriertem — mit mehr als 18%, und weniger als 80% Ammoniak. Fa. Julius Pintsch, Berlin. 17/11. 1906.
- 12m. C. 14583. Chromsulfatfällung, Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von — zu Chromsäure. Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg. 8/5. 1906.
- 18c. C. 14048. Stahl, Verfahren der Härtung von —, der Chrom, Nickel und Mangan in geringen Mengen enthält. James Churchward, New York. 1/11. 1906.
- 21f. B. 43829. Quecksilberdampfampe, Verfahren zur Erzeugung roter Strahlen mit — unter Verwendung rot fluoreszierender Farbstoffe. Hans Boas, Berlin. 10/8. 1906.
- 39b. B. 42886. Hornartige Massen, Verfahren zur Herstellung — aus Kasein oder anderen eiweißartigen Stoffen; Zus. s. Anm. B. 38367. G. W. Betz, Berlin. 21/4. 1906.
421. H. 98206. Widerstandsthermometer, Elektrisches — aus Platindraht. Fa. W. C. Heraeus, Hanau. 30/6. 1906.
- 48b. S. 21180. Antimon, Verfahren zum Niederschlagen von — auf Eisen oder anderen Metallen; Zus. s. Pat. 134594. The Sherardizing Syndicate Limited, Willesden, Engl. 27/5. 1906.

Klasse:

- 58e. Sch. 24187. Berieselungsrückkühlerhitzer, insbesondere für Milch. Max Schulz, Oldenburg. 8/8. 1906.
- 57b. N. 7746. Platinbilder, Verfahren zum Umwandeln von nicht katalysierenden bzw. bei der Katalyse nicht haltbaren — in zur Katalyse verwendbare Originale. Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Steglitz b. Berlin. 20/3. 1906.
- 80b. T. 11170. Künstlicher Marmor oder künstliche Steine, Verfahren zur Herstellung — unter Anwendung von Luftverdünnung und Einwirkung von Kohlensäuregas auf calciumhydroxydhaltige Kunststeinsmassen. Thomas Mathieson Thom, Cheshunt, Engl. 20/4. 1906.

18. Februar 1907.

- 12h. T. 10941. Edelmetallelektrode für elektrolytische Zwecke, die durch Edelmetalldrähte an eine mit Hartgummi oder einem andern unangreifbaren Material isolierte Zuleitung oder als Zuleitung dienende andere Elektrode entgegengesetzter Polarität angeschlossen ist. Gustav Thiele, Charlottenburg. 19/1. 1906.
- 21c. P. 17582. Öle und Fette, Verfahren zur Herstellung haltbarer elektrisch leitender — Norddeutsche Wollkammerei & Kammgarnspinnerei, Delmenhorst. 4/8. 1906.
- 22g. B. 41651. Anstrichmasse, Verfahren zur Herstellung einer —. Dr. André Brunstein, Hamburg. 28/11. 1905.
- 39b. H. 98343. Magnesiumsilikat, Verfahren zur Herstellung einer Masse aus gepulvertem —. Paul Horn, Hamburg. 27/9. 1906.
- 39b. M. 28470. Plastische Masse für Reliefauftragungen aus Kasein, Öl, Harz und Farbstoffen. Th. Hoy, Hamburg u. Joseph Michael, Berlin. 31/10. 1906.
- 78c. V. 6039. Sprengstoffe, Verfahren zur Herstellung von wettersicheren —; Zus. s. Anm. V. 5657. Dr. Franz Volpert, Hamburg. 26/5. 1906.

**Braunstein bis 95%,
Flussspat, Witherit**
und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]**

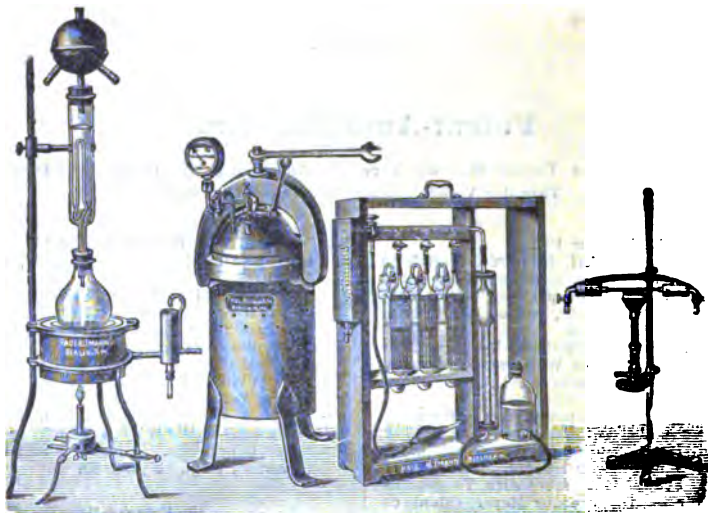


Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

== *Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.* ==

„Chemisches Zentralblatt“

komplette Serien sowie einzelne Bände sucht stets zu kaufen

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen.

Anfragen werden prompt beantwortet.

[159]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmachines
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
süßigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Vorwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

Liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Monckman (J.), System der Elemente, das auf den Atomvolumina und den Verbb. basiert 685.
Rohland (P.), Deutung des Dulong-Petit'schen Gesetzes 685.
Bonnier (G.), Künstliche Pflanzen 685.
Charrin u. Goupil, Entstehung der künstl. Pflanzen 685.
Cerbelaud u. Morand, Wucherungen in der Leduosen Fl. 685.
Loimaranta (L.), Messung unzugänglicher Potentiale durch Potentialvermittler 686.
A begg (R.), Potentialvermittler 686.
Haber (F.) u. Patterson (W. H.), Knallgaskette 686.
Bloch (L.), Leitfähigkeit bei der Ausdehnung der Gase 686.
Fournier-d'Albe (E. E.), Elektronentheorie und Elektrolyse 687.
Berthelot (D.), Berechnung der Kompressibilität eines Gases mit Hilfe der kritischen Konstanten 687.

- Gehrcke (E.) u. Reichenheim (O.) Anodenstrahlen 687.
Urbain (G.) und Seal (C.), Ultraviolettes Phosphoreszenzspektrum der Flußspate. Veränderungen des Phosphoreszenzspektrums eines Elementes in demselben Lösungsmittel 687.
Nernst (W.), Wärmeentwicklung u. maximale Arbeit bei kondensierten Systemen 687.

Anorganische Chemie.

- Werner (A.), Anorgan. Konstitutions- und Konfigurationsfragen 688.
Fischer (F.) und Marx (H.), Thermische Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, NO u. H₂O, 689.
Wood (A.) u. Campbell (N. R.), Periodizität der spontanen Ionisation von Gasen in geschlossenen Gefäßen 689.
Gaye (Ph. A.) u. Ter-Gazarian (G.), Dichte der HCl; Atomgew. von Cl 690.
Thomlinson (J. C.), Thermochemie des N 690.

Jaquerod (A.) und Perrot (F. L.), Darst. von He aus Cleveitgas 690.
 Stock (A.), Gomolka (F.) u. Heynemann (H.), Zers. des SbH_3 691.
 Stock (A.) u. Bodenstein (M.), Zers. von SbH_3 693.
 Houdard (M.), Löslichkeit des C im Mangansulfür 694.
 Reinganum (M.), Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung der Metalle 694.
 Bruner (L.), H_2S -Fällung der Metalle 694.
 Raikow (P.), Einw. von CO_2 auf Metallhydrate 695.
 Nordström (G.), Überführungszahl v. konz. KOH 695.
 Moody (S. E.), Hydrolyse von NH_4 -Salzen in Ggw. von Jodiden und Jodaten 695.
 Arndt (K.) u. Müller (W.), Löslichkeit der alkal. Erden in ihren geschm. Chloriden 696.
 Schwarz (E.), Chlorkalk 696.
 Buch (K.), Zers. des Dicalciumphosphats durch W. 697.
 Matignon (C.), Thermochemie des Neodyms 698.
 Müller (Arthur), Zr-Salze und kolloidales Zirkoniumoxydhydrat 698.
 Wedekind (E.) u. Fetzer (K.), Chromborid 698.
 Weiss (P.) und Cotton (A.), Zeemaneffekt der Zinklinien im Blau 699.
 Allen (H. St.), Photoelektr. Ermüdung von Zink 699.
 Gin (G.), Mangansilicid 699.
 Jones (H. C.) u. Uhler (H. S.), Absorptionsspektren von Salzen in wss. Lsgg. u. ihre Beeinflussung durch Salze mit großem Hydratationsvermögen 699.
 Bronson (H. L.), Einfl. der Temperatur auf die Aktivität des Ra u. seiner Zerfallsprodd. 700.
 Baborovský (G.) u. Vojtěch (V.), Photograph. Unwirksamkeit des Ammoniumamalgams 700.
 Franklin (E. C.), Quecksilberstickstoffverbindungen 700.
 Vigouroux (E.), Verb. von Cu u. Si 702.
 Moissan (H.) u. Watanabe (T.), Dest. der Legierungen von Ag mit Cu, Sn oder Pb 702.

Organische Chemie.

Tsakalotos (D. E.), Schmelzpunkt der Methanhomologen 702.
 Kremann (R.), Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten durch Alkohol 702.
 Jaeger (F. M.), Phytosterylacetatreaktion zum Nachweis der Verfälschung von tierischen mit Pflanzenfetten 703.
 Reimer (C. L.), Dierucin im Rüböl 703.
 Carletti (O.), Kriterium der Reinheit von Mannit 704.
 Ráy (P. Ch.) u. Neogi (P.), Einw. der Alkylsulfate auf die Nitrite der Alkali- und alkal. Erdmetalle 704.
 Pomeranz (C.), Allylcyanid und Allylsenfö 704.

Tschelinzew, Einfl. der Radikale auf die komplementären Valenzen des O 704.
 McLeod (A. F.) Aldol, Pentaerythrose und Einw. von Kupferacetat auf die Hexosen 705.
 Eissler (B.) u. Pollak (A.), Kondens. des Äthoxyacetaldehyds mit Acetaldehyd 706.
 Busch (H.) u. Goldenthal (K.), Ungesätt. Aldehyd aus Formisobutyryracetaldehyd; Kondens. des Formisobutyryracetaldehyds mit Form-aldehyd 707.
 Tschugajew (L.), Synth. d. α -Diketone 707.
 Glassmann (B.), Fettsäure Salze u. Wertigkeit des Be 707.
 Henry (L.), Buttersäurelacton und unsym. Dimethylbernsteinsäureglykol 708.
 Tschugajew (L.), Beständigkeit von Metallaminverb. 708.
 Tschugajew (L.) u. Surenjanz (J.), Komplexe Verb. des Oxalendiamidoxims 709.
 Frankland (P. F.) u. Done (E.), Einfl. v. Substituenten auf die opt. Aktivität des Äpfelsäureamids 710.
 Frankland (P. F.) u. Twiss (D. F.), Einfl. v. Substituenten auf die opt. Aktivität des Tartramids 711.
 Patterson (Th. S.) u. Kaye (J.), Optische Superposition 712.
 Fischer (Emil) und Blumenthal (H.), α -Amino- γ -oxybuttersäure 713.
 Van Ekenstein (W. A.) u. Blankema (J. J.), Benzaldehyd- und Toluylaldehydderivate der Oxy Säuren 714. — Benzalderivate der Zucker und Glucoside 714.
 Petrenko-Kritschenko (P.), Einfl. der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit 714.
 Thomas (V.), Chlorierung mittels Thallchlorid 714.
 Bamberger (E.) u. Rudolf (L.), Einfl. v. Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Aminoxyden 714.
 Meldola (R.), Trinitroacetaminophenol 715.
 Jackson (C. L.) u. Mac Laurin (R. D.), Derivate des Tetrachlor-o-benzochinons 716.
 Henle (F.), Trichinoyl 716. — 3,6-Dioxychinonbisdiazonhydrid 718.
 Dehn (F. B.) und Thorpe (J. F.), Phenylbernsteinsäureanhydrid 720.
 Neurath (G.), Kondens. von Zimtsäurechlorid und o-Kresol 720.
 Clarke (R. W. L.) u. Lapworth (A.), Einw. von KCN auf Pulegon 721.
 Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), γ - und α -Fencholensäure 722.
 Semmler (F. W.), Fenchon 724.
 Tschitschibabin (A. E.), Pentaphenyl- und Hexaphenyläthan 724.
 Votoček (E.) und Jelínek (J.), Hydroxylderivate des Malachtgrüns 725.
 Lambrecht (R.), Einw. von H_2S auf Rosanilin und phenylierte Rosaniline 725.
 Carré (P.), Alkalische Redukt. des p- und m-Nitrobenzophenons 726.
 Tiffeneau u. Dorlencourt, Umlagerung des Hydrobenzoin: Alkylhydrobenzoin u. trisubstit. aromat. Glykole 726.

Peters (W.), Umwandl. des Isonitroso- α -hydrindons in Homophthalamidsäure 727.
 Atkinson (E. F. J.) und Thorpe (J. F.), Kondens. von Bensyleyanid; 1,3-Naphthylendiamin und Derivate 728.
 Scholl (R.), Berblinger (H.) u. Mansfeld (J.), Halogenderivate des Indanthrens 729.
 Scholl (R.) und Mansfeld (J.), Einw. von HNO_3 auf Indanthren 730.
 Dott (D. B.), Löslichkeit von Sallcin 731.
 Fromhers (K.) und Meigen (W.), Oxime des Methylfurols 731.
 Angeli (A.) u. Angelico (F.), Oxyphenylindol 732.
 Peters (W.), Hg-Salze des Isatins und 1,3-Diketohydrindens 733.
 Michaelis (A.), Kotelmann (P.) u. Drews (A.), 8-Pyrazolone 734.
 Moureu (Ch.) u. Lazennee (I.), Kondens. der Hydrazine mit Acetylenitrilen. Synthese der Pyrazolonimine 738.
 Carré (P.), Indazylderivate aus o-Hydrazobenzoesäure 738.
 Heller (G.), Verh. der Gruppe N.C.N bei Aoylierung 738.
 Blaise (E. E.) u. Gault (H.), Pyranreihe 739.
 Gault (H.), Kondens. des Oxaleisigesters mit cyclischen Aldehyden 739.
 Ruhemann (S.), Xanthoxalanil u. Analoge 740.
 Hantzsch (A.) u. Denstorff (O.), Pyronhydrobromide 741.
 Dott (D. B.), Schmelzsp. von Cotarnin 741.
 Knorr (L.) u. Hörlein (H.), Redukt. von Chlorokodid 741.
 Barbier (Ph.) und Sisley (P.), Symm. Safranin 741. — Unsymm. Safranin 742.

Physiologische Chemie.

Wedemeyer (K.), Canariöl 743.
 Schneidewind (W.), Meyer (D.) u. Münter (F.), Enzyme 743.
 Vandevelde (A. J. J.), Enzymatische Bkk. 743.
 Strasburger (E.), Atropinnachweis in Kartoffelknollen 743.
 Stoklassa (J.), Ernest (A.) u. Chocenský (K.), Anaerobe Atmung der Samenpflanzen; Atmungsenzyme 744.
 Heinse (B.), N-Assimilation durch Organismen 744.
 Charrin und Goupil, Toxische Prodd. des Organismus 744.
 Hamburger (F.), Antitoxin u. Eiweiß 745.
 Rothenbach (F.) u. Hoffmann (W.), Alkoholoxydase 745.
 Biscaro (G.), Pharmakolog. Studium über Guajacolacetat 745.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Tomarkin (E.) u. Heller (O.), Formaldehydesinfektion mit Antan 746.
 Nietzer (A.), Formaldehydesinfektion mit Antan 746.
 de Loverdo, Einfl. d. Temperatur u. Feuchtigkeit auf die Konservierung der Eier 746.

Trillat (A.), Bitterkrankheit der Weine 746.
 Hendrick (J.), Calciumoxalat in Zimt- und Cassiarinde 746.

Pharmazeutische Chemie.

Barbano (A. C.), Natrium- u. Eisenkakodylat 747.
 Beythien (A.) u. Atenstädt (P.), Henselsche Nährsalze 747.
 Breteau (P.) u. Woog (P.), Konservierung des Chloroforms; Erkennung seiner Veränderung 747.
 La Wall (Ch. H.), Acetanilidhaltige H_2O_2 -Lsgg. 748.
 Barbano (C. A.), Sirup von Ferroclitrat und Ferroammoniumclitrat 748.
 Emde (H.), Kresole 748.

Agrikulturchemie.

Bünger (H.), Einfl. des W. auf die Entwicklung der Haferpflanze 748.
 Schneidewind (W.), Meyer (D.) u. Frese (H.), Wrkg. frischer Gründungsplanzen im Vergleich zu Salpeter 748. — Phosphorsäureversuche 748. — Wirkung der Phosphorsäure hoch- und niedrigprozentiger Thomasmehle 749.

Mineralogische und geologische Chemie.

Bequerel (J.), Absorptionsbanden v. Tysonitkristallen im magnet. Felde 749.
 Allen (E. T.), Wright (F. E.) u. Clement (J. K.), Mineralien der Zus. MgSiO_3 ; Tetramorphismus 749.
 Penfield (S. L.) u. Stanley (F. C.), Hornblende 751.
 Dalmer (K.), Konstit. der Biotite 752.
 Sommerfeldt (E.), Petrographie 752.
 Michel (L.), Chrysolithvork. 753.
 Henrich (F.), Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität 753.
 Carles (P.), Fluor in Mineralwässern 753.
 Willcox (O. W.), Viscöse oder körnige Natur der Gletscherbewegung 754.
 Coates (J. E.), Leichte Bestandteile der Luft 754.
 Eve (A. S.), Ionisation der Atmosphäre über dem Ocean 754.
 Trobridge (F. G.), In Kohlen und Kohlenstaub eingeschlossene Gase 754.

Analytische Chemie.

Gillot (H.) u. Grosjean (A.), Pyknometr. Best. von suspendierten Ndd. 755.
 Schönfeld (F.) u. Dehnicke, Präzisionsgärungsaccharometer 755.
 Graefe (E.), Einfl. von H-haltigem O bei der Heizwertbest. 755.
 Langbein (H.), Einfl. von H-haltigem O bei der Heizwertbest. 756.
 Graefe (E.), Einfl. von H-haltigem O bei der Heizwertbest. 756.
 Van't Kruijs (M. J.), Bestimmung des Kalkgehalts des Mergels 756.

Fribourg (Ch.), Best. v. Metallen; elektrolyt. Analyse von Legierungen 757.
 Schoorl (N.), Reinheitsrkk. 757.
 Hileman (A.), Jodometr. Best. von Fl 758.
 Schoorl (N.), Arsenikrkk. 758.
 Gooch (F. A.) u. Phelps (M. A.), Trennung des As von Cu als Ammoniummagnesiumarseniat 758.
 Rowell (H. W.), Best. von Sb 759.
 Dormaar (J. M. M.), Elektrolyt. Antimonbest. 759.
 Moody (S. E.), Jodometr. Best. von Al(OH)₃ und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen 760.
 Siboni (G.), Ferro- und Ferrisalze 760.
 Watts (H. F.), Wolframsäurebest. in Wolfram-erzen 760.
 Warren (C. H.), Best. von Niob und Tantal in Ggw. v. Ti 761.
 Votoček (E.) u. Veselý (V.), Nachweis von lose gebundenen Methylengruppen 761.
 Mann (E. A.) u. Stacy (C. E.), Best. der höheren Alkohole 761.
 Hersog (R. O.), Nachweis physiologisch wichtiger Stoffe 762.
 Oetker (A.), Calciumtartrat zum Nachweis von Weinsäure 762.
 Alcock (F. H.), Natriumsalicylat 763.
 Watt (A.), Volumetr. Zuckerbest. 763.
 Bertrand (G.), Best. der reduzierenden Zucker 763.
 Beythien (A.) u. Friedrich (A.), Nachweis von Rohrzucker in Milchsucker 763.
 Jolles (A.), Best. der Methylpentosen 763.
 Gastine (G.), Anwend. von polarisiertem Licht zum mkr. Nachweis der aus Stärke-körner von Reis u. Mais im Weizenmehl 764.
 Klein u. Janoss, Rahmfettbest. mittels des Produktenbutyrometers 764.
 Shrewsbury (H. S.), Best. von Konservierungsmitteln in Milch 766.
 Petkow (N.), Nachweis von Cottonöl 767.
 Blarez (Ch.), Nachweis von Arachisöl im Olivenöl 767.
 Fischer (Ernst), Best. des A. im Wein 767.
 Schidrowitz (Ph.), Best. von Mineralsäuren in Weinessig 767.
 Prior (E.), Bonitierung der Braugerste 768.
 Schumm (O.), Nachweis von Blut in Faeces 768.
 Parker (J. G.) und Bennett (H. G.), Entgerben von Lösungen 768.
 Procter (H. B.) u. Bennett (H. G.), Gerbstoffanalyse 769.

Technische Chemie.

Leiser (H.), Rührer 770.
 Coleman (W. H.), Darst. des Bleikammerbetriebs 770.
 v. Kalecsinsaky (A.), Untersuchte Tone 770.

Baker (H. A.) u. Lang (W. R.), Einfl. der Säurebeize auf Stahlstäbe u. ihre partielle Wiederherst. beim Erwärmen 770.
 Vigouroux (E.), Kupfersilicide 771.
 Abersson (J. H.), Auflösen von Zink aus Messing in Quellwasser 771.
 von Lippmann (E. O.), Rübensuckerfabrikation 771.
 Prinzen Geerlign (H. C.), Einfl. des Faserstoffgehaltes v. Zuckerrohr auf die Kontrollziffern der Mühlenarbeit 771.
 Sultan (A.) u. Stern (J.), Gewinnung von Fusöl und seinen Komponenten 771.
 Trotman (S. R.), Benzin zum Entfetten 772.
 Bargellini (G.) u. Mieli (A.), Einfl. von Salskonzentrationen auf die Entfärbungsgeschwind. von Farbstofflagg. im Licht 772.
 Vignon (L.) und Mollard (J.), Verteilung der Säuren zwischen Gewebe u. W. 772.
 Lockemann (G.), Beleuchtungstabellen 772.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. v. geruchl., geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten 773*.
 Knoll & Co., Darst. von Säurederivaten der Cellulose 773*.
 Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Darst. von Monochlorhydrin aus Glycerin 774*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren 774* — Grüner Küpenfarbstoff 774* — Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 775* — Darst. von 1,2,5-Trioxyanthracinon oder dessen 3-Sulfosäure 775*.
 Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. J. B. Geigy, Grüne basische Farbstoffe der Malachitgrünreihe 776*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Gefärbte Kondensationsprod. der Naphthalinreihe 776*.
 Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Blaue bis grünlichblaue Farbstoffe 777*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Blaue bis blaugüne Schwefelfarbstoffe 778*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Violette bis violettblaue Schwefelfarbstoffe 779* — Rötliche bis violetterötliche Schwefelfarbstoffe 779* — Blaue basische Farbstoffe der Chinolinreihe 779*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbb. 779* — Reinigen von synthetischem Indigo 780*.

Bibliographie 780.

Namenregister.

Abegg, R. 686.	Allen, H. St. 699.	trakt-Fabrikenvorm.	Atkinson, E. F. J. 728.
Abersson, J. H. 771.	Angeli, A. 732.	J. B. Geigy 776.	
Alcock, F. A. 763.	Angelico, F. 732.	Arndt, K. 696.	Baborovský, G. 700.
Allen, E. T. 749.	Anilinfarben- und Ex-	Atenstädt, P. 747.	Badische Anilin- und

- Soda - Fabrik 778.
779. 780.
Baker, H. A. 770.
Bamberger, E. 714.
Barbano, A. C. 747.
748.
Barbier, Ph. 741. 742.
Bargellini, G. 772.
Bartelt, K. 723.
Bequerel, J. 749.
Bennett, H. G. 768.
769.
Berblinger, H. 729.
Berthelot, D. 687.
Bertrand, G. 763.
Beythlen, A. 747. 763.
Biscaro, G. 745.
Blaise, E. E. 739.
Blankama, J. J. 714.
Blares, Ch. 767.
Bloch, L. 686.
Blumenthal, H. 718.
Bodenstein, M. 693.
Bonnier, G. 685.
Breteau, P. 747.
Bronson, H. L. 700.
Bruner, L. 694.
Buch, K. 697.
Bünger, H. 748.
Busch, H. 707.
Campbell, N. B. 689.
Carles, P. 753.
Carletti, O. 704.
Carré, P. 726. 738.
Cerbelaud 685.
Charrin 686. 744.
Choccenaký, K. 744.
Clarke, B. W. L. 721.
Clement, J. K. 749.
Coates, J. E. 754.
Coleman, W. H. 770.
Cotton, A. 699.
Dalmer, K. 752.
Dehn, F. B. 720.
Dehnicke 755.
Denstorff, O. 741.
Deutsche Sprengstoff-
Akt.-Ges. 774.
Done, E. 710.
Dorlencourt 726.
Dormaer, J. M. M. 759.
Dott, D. B. 731. 741.
Drews, A. 737.
Eisler, B. 706.
Emde, H. 748.
Ernest, A. 744.
Eve, A. S. 754.
Farbenfabriken vorm.
Friedr. Bayer & Co.
a. 773. 774. 775. 776.
Farbwerke vorm. L.
Durand, Huguenin
& Co. 777.
Farbw. vorm. Meister
Lucius & Brüning
779.
Fetzer, K. 698.
Fischer, E. 713.
Fischer, E. 767.
Fischer, F. 689.
Fournier-d'Albe, E. E.
687.
Frankland, P. F. 710.
711.
Franklin, E. C. 700.
Frese, H. 748. 749.
Fribourg, Ch. 757.
Friedrich, A. 763.
Fromherz, K. 731.
Gastine, G. 764.
Gault, H. 739.
Gehreke, E. 687.
Gillot, H. 755.
Gln, G. 699.
Glassmann, B. 707.
Goldenthal, K. 707.
Gomolka, F. 691.
Goode, F. A. 758.
Goupil 686. 744.
Graefe, E. 755. 756.
Grosjean, A. 755.
Guye, Ph. A. 690.
Haber, F. 686.
Hamburger, F. 745.
Hantzsch, A. 741.
Heinze, B. 734.
Heller, G. 738.
Heller, O. 746.
Hendrick, 746.
Henle, F. 716. 718.
Henrich, F. 753.
Henry, L. 708.
Herzog, R. O. 762.
Heynemann, H. 691.
Hilleman, A. 758.
Hörlein, H. 741.
Hoffmann, W. 745.
Houdard, M. 694.
Jackson, C. L. 716.
Jaeger, F. M. 703.
Janoss 764.
Jaquero, A. 690.
Jelinek, J. 725.
Jolles, A. 763.
Jones, H. C. 699.
v. Kalcsteinaky, A. 770.
Kaye, J. 712.
Klein 764.
Klinger, H. 744.
Knoll & Co. 773.
Knorr, L. 741.
Kotellmann, P. 734.
736.
Kreman, R. 702.
Lambrecht, R. 725.
Lang, W. R. 770.
Langbein, H. 756.
Lapworth, A. 721.
La Wall, Ch. H. 748.
Lazennec, I. 738.
Leiser, H. 770.
von Lippmann, E. O.
771.
Lockemann, G. 772.
Loimaranta, L. 686.
de Loverdo 746.
Mac Laurin, R. D. 716.
McLeod, A. F. 705.
Mann, E. A. 761.
Mansfeld, J. 729. 730.
Marx, H. 689.
Matignon, C. 698.
Meigen, W. 731.
Meldola, R. 715.
Meyer, D. 743. 748.
749.
Michaelis, A. 734.
Michel, L. 753.
Mieli, A. 772.
Moissan, H. 702.
Mollard, J. 772.
Monckman, J. 685.
Moody, S. E. 695. 760.
Morand 685.
Moureu, Ch. 738.
Müller, A. 698.
Müller, W. 696.
Münter, F. 743.
Neogl, P. 704.
Nernst, W. 687.
Neurath, G. 720.
Nieter, A. 746.
Nordström, G. 695.
Oetker, A. 762.
Parker, J. G. 768.
Patterson, T. St. 712.
Patterson, W. H. 686.
Penfield, S. L. 751.
Perrot, F. L. 690.
Peters, W. 727. 733.
Petkow, N. 767.
Petrenko-Kritschenko,
P. 714.
Phelps, M. A. 758.
Pomerans, C. 704.
Pollak, A. 706.
Priusens Geerligs, H. C.
771.
Prior, E. 768.
Procter, H. R. 769.
Ralkow, P. 695.
Ray, P. Ch. 704.
Reichenheim, O. 687.
Reimer, C. L. 703.
Reinganum, M. 694.
Rohland, P. 685.
Rothenbach, F. 745.
Rowell, H. W. 759.
Rudolf, L. 714.
Ruhemann, S. 740.
Seal, C. 687.
Schidrowitz, 767.
Schneidewind, W. 743.
748. 749.
Schönfeld, F. 755.
Scholl, R. 729. 730.
Schoorl, N. 757. 758.
Schumm, O. 768.
Schwarz, E. 696.
Semmler, F. W. 722.
724.
Shrewsbury, H. S. 766.
Siboni, G. 760.
Sisley, P. 741. 742.
Sommerfeldt, E. 752.
Stacy, C. E. 761.
Stanley, F. C. 751.
Stern, J. 771.
Stock, A. 691. 693.
Stoklassa, J. 744.
Straasburger, E. 743.
Sultan, A. 771.
Surenjanz, J. 709.
Ter-Gasarian, G. 690.
Thomas, V. 714.
Thomlinson, J. C. 690.
Thorpe, J. F. 720. 728.
Tiffeneau 726.
Tomarkin, E. 746.
Trillat, A. 746.
Trobridge, F. G. 754.
Trotman, S. R. 772.
Tsakalotos, D. E. 702.
Tschelinzew 704.
Tschitschibabin, A. E.
724.
Tschugajew, L. 707.
708. 709.
Twiss, D. F. 711.
Uhler, H. S. 699.
Urbain, G. 687.
Vandevelde, A. J. J.
743.
Van Ekenstein, W. A.
714.
Van't Kruijs, M. J.
756.
Vesely, V. 761.
Vignou, L. 772.
Vigouroux, E. 702.
771.
Vojtěch, V. 700.
Votoček, E. 725. 761.
Warren, C. H. 761.
Watanabe, T. 702.
Watt, A. 763.
Watts, H. F. 760.
Wedekind, E. 698.
Wedemeyer, K. 743.
Weiss, P. 699.
Werner, A. 688.
Willcox, O. W. 754.
Wood, A. 689.
Woog, P. 747.
Wright, F. E. 749.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

21. Februar 1907.
- 8m. F. 21598. Indigo, Verfahren zur Herstellung von leicht verflüchtigem —, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/4. 1906.
121. M. 80775. Chlorwasserstoffgas, Verfahren zur Darstellung von trockenem — aus Kochsalz mittels Schwefelsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Disulfat. Dr. Theodor Meyer, Charlottenburg. 12/10. 1906.
120. C. 14650. Antimoncalciumlactat, Verfahren zur Herstellung von — mittels Calciumlactat. Chemische Werke Schuster & Wilhelmy, Akt.-Ges., Grlitz. 1/6. 1906.
- 123q. F. 21484. 5-Nitro-2-aminophenol, Verfahren zur Darstellung von —, dessen Homologen und nicht sulfurierten Derivaten. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/8. 1906.
- 22a. K. 25826. Disazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung für den Wolldruck besonders geeigneter primärer —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 20/5. 1906.
- 22b. B. 39768. Farbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. s. Pat. 172609. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14/4. 1906.
- 30h. F. 22574. Wirksame Substanz der Nebenriese, Verfahren zur Herstellung reiner Lösungen der —. Dr. Moritz Max Freund, Berlin. 20/11. 1906.
301. Z. 4877. Gummilösungen, Verfahren zur Herstellung formaldehydhaltiger —. Ziegler & Wiegand, Leipzig-Volkmarndorf. 7/4. 1906.
- 39b. F. 22528. Kautschuklösungen, Verfahren zur Herstellung wässriger —; Zus. s. Zus.-Anm. F. 22089 d. Ann. F. 19487. Max Fränkel & Runge, Spandau. 10/11. 1906.
- 40a. Sch. 25964. Blei, Verfahren zur Gewinnung von metallischem — aus Bleiglanz durch einen Röstreaktionsprozeß. Dr. Rudolf Schenck, Aachen. 17/7. 1906.
- 40b. D. 17690. Metalllegierungen, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. s. Pat. 176279. Frits Dannert, Berlin. 15/9. 1906.
- 80b. B. 43890. Silicium- oder Bercarbid, Verfahren zur Herstellung von Körpern aus —; Zus. s. Pat. 178068. Friedrich Bölling, Frankfurt a. M. 18/8. 1906.
25. Februar 1907.
- 8m. B. 40129. Azofarbstoffe, Verfahren zur Herstellung unlöslicher — auf der Faser. Ernst Robert Louis Blumer, Zwickau i. S. 25/5. 1906.
- 8m. L. 20527. Chromoxyd, Verfahren zum Niederschlagen von — auf tierische oder pflanzliche Fasern. Dr. Heinrich Lange, Crefeld und Dr. Richard Escalas, München. 17/1. 1906.
- 12c. B. 43015. Krystalle, Verfahren zur Erzielung

Klasse:

- von wohl ausgebildeten, großen — aus kochenden Lösungen. Dr. Johannes Bock, Radebeul. 8/5. 1906.
121. D. 17546. Hypochloritlösungen, Verfahren zur Darstellung von — auf elektrolytischem Wege. William Pollard Digby, London. 18/9. 1906.
120. B. 43087. Oxalsäureester des Isobornols, Verfahren zur Darstellung der — Basler Chemische Fabrik, Basel. 5/5. 1906.
- 12p. M. 28098. 2-Alkyliminopyrimidine, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 26/8. 1906.
- 12q. C. 14747. Thioallylsäure (SH:COOH = 1:2), Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Casella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 28/6. 1906.
- 22a. A. 18468. Mononazofarbstoffe, Verfahren zur Herstellung von nachchromierbaren —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/8. 1906.
- 22a. A. 18469. o-Oxydisazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung schwarzer nachchromierbarer —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 4/8. 1906.
- 22a. C. 14198. Disazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Casella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 19/12. 1906.
- 22b. B. 42816. Farbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/4. 1906.
- 22b. B. 43602 u. 43904. Azinderivate der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/7. 1906 u. 23/8. 1906.
- 22c. A. 12998. Sulfosäuren der Safranreihe, Verfahren zur Darstellung von Wollen blau färbenden —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 23/8. 1906.
- 22c. A. 18080. Wollfarbstoffe der Safranreihe, Verfahren zur Darstellung von blauen —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 2/4. 1906.
- 22d. B. 43128. Küpenfarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines blauen —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17/5. 1906.
- 22e. K. 81081. Farbstoff, Verfahren zur Darstellung eines roten —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 8/5. 1906.
- 22g. H. 85158. Ölfarbe, Maurice Hérison, Paris. 11/4. 1905.
- 39b. C. 18714. Celluloidartige Massen, Verfahren zur Darstellung —. Chemische Fabriken vorm. Weller-ter Meer, Uerdingen a. Rh. 6/2. 1906.
- 39b. G. 22506. Rehkautschuk, Verfahren zur Reinigung von —. Bernhard Grätz, Berlin. 3/2. 1906.
- 78c. W. 23524. Nitroglycerinhaltige Sprengstoffe, Verfahren zur Herstellung —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. 3/8. 1906.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studierende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen
von

D. Djakonow und W. Lermantoff.

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.
Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vortug darin besteht, daß die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 10.

6. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Monckman, *Über ein natürliches System der chemischen Elemente, das in periodische Gruppen serfällt, und welches nur auf den Atomvolumina und den Verbindungen basiert.* Trägt man nach LOTHAR MEYER die Atomgewichte der Elemente als Abszissen, die Atomvolumina als Ordinaten auf, so erhält man für jede Horizontalreihe des periodischen Systems eine Kurve, die ein deutliches Minimum besitzt. Eine übersichtlichere Darst. erhält man, wenn man als Ordinaten nicht die Atomvolumina, sondern die Tangenten der Winkel aufzeichnet, die die MEYERschen Kurven an der betr. Stelle mit der X-Achse bilden. Auf diese Weise erhält man eine ineinandergeschobene Kurvenschar, die symm. zu einer Nullachse liegt; jede einzelne Kurve bildet einen Teil eines Ellipsenbogens. Der Vf. vermag aus dieser Darst. eine große Anzahl physikalischer u. chemischer Eigenschaften der Elemente herauszulesen. Die Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. Chem. News 95. 5—9. 4/1.) SACKUR.

P. Rohland, *Ein Hinweis auf eine Deutung des Dulong-Petit'schen Gesetzes.* Man nimmt jetzt an, daß die feste Materie aus einer ungeheuren Menge kleiner Partikelchen aufgebaut ist, deren Größe sehr klein gegenüber ihrem gegenseitigen Abstand ist. Diese großen Zwischenräume sind von Äther erfüllt. Die Wechselwrgg. zwischen Materie und Äther sind eine Ursache des DULONG-PETIT'schen Gesetzes. (Physikalische Ztschr. 7. 832—33. 8/11. [5/10.] 1906.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gaston Bonnier, *Über die vermeintlichen künstlichen Pflanzen.* STÉPHANE LEDUC hat (S. 524) gegenüber MORITZ TRAUBE und dessen Nachfolgern nichts Neues erreicht, hat aber die Analogie zwischen lebenden und künstlichen Zellen übertrieben. Daß an semipermeablen Wänden und an organischen Zellmembranen dieselben Kräfte tätig sind, ist bekannt; aber ebenso sicher ist, daß die Niederschlagsmembranen keine Zellteilung und keinen Zirkulationsapp. besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 55—58. 14/1.) W. A. ROTH-Greifswald.

Charrin und Goupil, *Abwesenheit der Ernährung bei der Entstehung der künstlichen Pflanzen von Leduc.* Die Vff. wenden sich ebenfalls (s. vorst. Ref.) gegen die weitgehenden Schlüsse von LEDUC (S. 524). Bei dem Wachstum der Kristalle, sowie der künstlichen Zellen fehlt das Wichtigste bei der Ernährung, die Assimilation. Es tritt keine Gewichtsveränderung ein, kein Verbrauchen des Zuckers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 136—37. 21/1.) W. A. ROTH-Greifsw.

Cerbeland und Morand, *Untersuchung der Wucherungen in der Leduc'schen Flüssigkeit* (cf. vorst. Ref.). Bacillen kommen in der Ferrocyanid enthaltenden Gelatine kaum fort. Die Vff. stellen sich LEDUC'sche Pseudozellen her aus Zucker,

Kupfersulfat und einem Farbstoff in Ferrocyanidgelatine. Die Vff. konstatieren, daß die Zellen weder Protoplasma, noch einen Kern besitzen. Eine Zelle bildete Tochterzellen, wie *Saccharomyces*, Spiralfäden u. dgl. Bei Oberflächenkulturen geht das Wachstum nicht in die Tiefe, sondern folgt den Wasseradern der Gelatine, daher die scheinbar organische Form. Bringt man die LEDUCsche M. in ein Gefäß, das nur das W. hindurchläßt, so erhält man schöne Wucherungen. — Da die Tochterzellen keinen Farbstoff enthalten, tritt keine Dialyse oder Osmose ein. Da kein Enzym vorhanden ist, kann man auch nichts von Lebensprozessen bemerken. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. Annexes. 6—8. Jan.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Loimaranta, *Über die Messung unsugänglicher Potentiale durch Potentialvermittler*. Nach MITTLAND (Z. f. Elektroch. 13. 264; C. 1906. I. 1478) führt das Gleichgewicht Ferro-Ferri-Jod-Jodion zu einem gut meßbaren Simultanpotential. Da nach RÖBUCK (The Journ. of Physical Chem. 6. 365; 9. 727; C. 1906. I. 897) sich Jod auch mit *Arsensäure-arseniger Säure* rasch ins Gleichgewicht setzt, u. da andererseits das Oxydationspotential *Arsensäure-arsenige Säure* an Pt-Elektroden sich nur sehr langsam einstellt, so war zu vermuten, daß nach Zusatz von Jod-Jodiongemisch sich das Simultanpotential gut messen lassen würde. Dies bestätigte sich, u. daher wurde mit Erfolg der Versuch gemacht, auch andere schwer zugängliche Oxydationspotentiale durch den Zusatz eines Jod-Jodiongemisches zu messen. Die Messungen wurden nach der üblichen Methode gegen die n. Kalomelelektrode ausgeführt. Auf diese Weise wurden die bisher unbekannten Potentiale: *Arsensäure-arsenige Säure*, *Bichromat-Chromials*, *Thiosulfat-Tetrathionat*, *Schwefel-Schwefelion* bestimmt. Die erhaltenen Zahlen, die natürlich von den benutzten Konzentrationen abhängen, müssen im Original nachgelesen werden. (Z. f. Elektroch. 13. 33—34. 1/2. [18/1.] Phys.-chem. Abt. Chem. Inst. Breslau.) SACKUR.

B. Abegg, *Über Potentialvermittler* (cf. vorst. Ref.). Als Konsequenz der von LOIMARANTA benutzten Methode ergibt sich, daß es prinzipiell möglich ist, jeden Elektrodenvorgang mit einem gesuchten Potential zu koppeln u. letzteres dadurch zu messen. Vf. stellt einige Überlegungen an, die die praktische Anwendbarkeit dieses Prinzips regeln. (Z. f. Elektroch. 13. 34—35. 1/2. [24/1.] Breslau.) SACKUR.

Berichtigung: Der Anfang des Referats auf S. 321, Z. 3 von oben muß heißen:

F. Haber, *Über die Knallgaskette*. III. Mitteilung. Bei Verss. von W. H. Patterson diente als Elektrolyt . . . SACKUR.

L. Bloch, *Über die Leitfähigkeit, die die Ausdehnung der Gase begleitet*. Läßt man ein Gas aus einer Bombe, in der es unter erhöhtem Druck steht, ausströmen, so besitzt es elektrisches Leitvermögen. Dieses wurde nach der üblichen Methode mittels eines Zylinderkondensators u. eines Elektrometers gemessen. Das Gas enthält positive und negative Ionen, so daß eine Elektrisierung durch Reibung ausgeschlossen erscheint; die negativ geladenen Teilchen sind jedoch im Überschuß vorhanden. Die Werte für die Stromstärke sind sehr unregelmäßig, trotzdem die Versuchsbedingungen möglichst konstant gehalten wurden; daher war es nicht möglich, das Auftreten eines Sättigungstromes festzustellen. Die mittlere Beweglichkeit der positiven wie der negativen Ionen beträgt in Luft etwa 2,5 mm, mithin kommen Staubteilchen als Träger der Ladung nicht in Betracht. Mit komprimiertem Sauerstoff wurden ähnliche Resultate erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1226 bis 1227. [31/12.* 1906].) SACKUR.

E. E. Fournier-d'Albe, *Die Anwendung der Elektronentheorie auf die Elektrolyse*. Nach der Elektronentheorie wird der Transport des elektrischen Stromes sowohl in Leitern wie in Elektrolyten durch elektrisch geladene Teilchen besorgt. Der Unterschied ist nur der, daß diese Elektronen in den Metallen frei und leicht beweglich sind, während sie in den Elektrolyten fest an den Atomen haften. Solche Ionen wirken, wie es für Gase bekannt ist, als Kondensationskerne u. lagern daher Wassermolekeln an. Ihre verschieden starke Hydratation ist die Ursache, daß die einzelnen Ionen auch verschiedene Beweglichkeit besitzen. Die Zukunft der elektrolytischen Theorie liegt daher wohl in der Richtung, daß man sie einer statistischen Analyse auf kinetischer Grundlage unterzieht. (Chem. News 95. 28—30. 18/1. [15/1.*]) SACKUR.

Daniel Berthelot, *Über die Berechnung der Kompressibilität eines Gases bei Drucken von nahe einer Atmosphäre mit Hilfe der kritischen Konstanten*. (Vgl. S. 606.) Die direkte Berechnungsweise der Grenzdichten aus der Kompressibilität ist immer vorzuziehen, da sie hypothesenfreier ist. Will man indirekt die Kompressibilität aus den kritischen Konstanten berechnen, so darf man nicht die aus der VAN DER WAALSschen Gleichung berechneten Formeln, sondern man muß die vom Verfasser aus dem Beobachtungsmaterial für 0° berechneten Formeln für $a = 0,000000020712 T_c^3/p_c$ und $b = 0,00025746 T_c/p_c$ benutzen. Das Verf., das GUYE bei dieser indirekten Berechnungsweise zur „Reduktion der kritischen Konstanten“ einschlägt, ist inkorrekt. Seine Einführung des empirischen Faktors $R + 0,000062 T_c$ statt R nimmt den Werten a und b jeden physikalischen Sinn, und seine Annahme über den Wert von b bei den leicht komprimierbaren Gasen muß zu wesentlich differierenden Werten für die Mol.-Geww. führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 194—97. [28/1.*]) BRILL.

E. Gehroke und O. Reichenheim, *Anodenstrahlen*. Übersieht man, oder füllt man die geeignet gestaltete Anode eines Gasentladungsrohres mit Na-Salz und heizt sie an, so gehen von der Anode intensiv leuchtende, gelbe Fackeln aus, während die Kathode von blauem Licht umhüllt ist. Das gelbe Licht enthält die D-Linie, verblaßt aber nach einiger Zeit. Ähnliches gilt von anderen Salzen (Tl, Li, K, Rb, Cu, Ca, Ba, Sr, Zn); Oxyde sind unwirksam. Die Vff. weisen nach, daß die Strahlen positiv geladen sind, und nennen sie Anodenstrahlen. In der Literatur finden sich mehrfach Andeutungen von ähnlichen Beobachtungen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 559—66. 15/11. [19/10.*] 1906. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Urbain u. C. Scal, *Über das ultraviolette Phosphoreszenzspektrum der Flußspate. Veränderungen des Phosphoreszenzspektrums ein und desselben Elementes in demselben Lösungsmittel* (cf. S. 389). Die Vff. haben in Fortsetzung der Unters. über den Chlorophan die Phosphoreszenzspektren von 15 verschiedenen Flußspaten untersucht und in allen die Ggw. seltener Erden nachweisen können, u. zwar die des Gadoliniums. Die Intensität der Linien variiert jedoch, wie auch Verss. mit synthetischen Flußspaten zeigen, stark mit der Konzentration des Gadoliniums im Mineral. Daraus folgt, daß ein Element mehrere Phosphoreszenzspektren besitzen kann, ebenso wie es verschiedenes Flammen-, Bogen- und Funkenspektrum zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 30—32. [7/1.*]) SACKUR.

W. Mernst, *Über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen*. Vf. hat früher (Nachr. K. Ges. Wiss. Götting. 1906. 1; C. 1906. II. 397) auf Grund der Hypothese, daß für „kondensierte Systeme“

(d. h. für Rk. zwischen lauter festen oder fl. Substanzen) die Werte von Q und A (Wärmetönung und maximale Arbeit) sich beim absoluten Nullpunkt tangieren, ein neues Wärmetheorem abgeleitet. Danach ist die bis dahin unbekannte Integrationskonstante der Reaktionsisochore als Summe der Integrationskonstanten der thermodynamischen Dampfdruckformeln der bei der Rk. beteiligten Stoffe berechenbar. An einer Reihe von Beispielen war das Theorem geprüft u. bestätigt worden. Vf. bringt nun eine Anzahl weiterer Beispiele, an denen die Grundhypothese selbst geprüft wird, die verlangt, daß annähernd $Q = Q_0 + \beta T^2$ und $A = Q_0 - \beta T^2$ (worin Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt) ist.

1. Für die Umwandlung eines optischen Isomers in das entgegengesetzte liefert der zweite Wärmehauptsatz nur die Beziehung $Q = 0$; $A = \alpha T$ ohne Aussage über die Größe von α . Die neue Hypothese aber verlangt, daß auch A für alle Temperaturen Null wird, und daß, da die Antipoden gleiche Dampfspannung besitzen, im Gassustande, also (wegen Gleichheit der Löslichkeiten) auch in verd. Legg. Gleichgewicht zwischen den Antipoden nur bei Gleichheit der beiden Konzentrationen besteht. Das stimmt mit den tatsächlichen Verhältnissen überein.

2. Für die Umwandlung von prismatischen in oktaedrischen Schwefel ergibt sich für die Formel $Q = Q_0 + \beta T^2$ Übereinstimmung mit den Messungen BROENSTEDS (Z. f. physik. Ch. 55. 311; C. 1906. I. 1591), wenn Q_0 1,55 und β $1,14 \cdot 10^{-5}$ gesetzt wird. Somit muß nach dem NERNSTschen Wärmetheorem $A = Q_0 - \beta T^2 = 1,55 - 1,14 \cdot 10^{-5}$ werden, welche Formel die BROENSTEDschen Bestst. der A -Werte in der Tat gut wiedergibt. Der Umwandlungspunkt berechnet sich nach der ersten Arbeit (VII. Abschnitt) zu $T_0 = \sqrt{Q_0/\beta} = 368,8^\circ$ (beobachteter Wert $368,4^\circ$).

3. Bildung krystallwasserhaltiger Salze. Aus den Dampfspannungen wird A für die B. von $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Eis berechnet, u. daraus und aus der Wärmetönung der Rk. ergibt sich die Molekularwärme des Krystallwassers zu ca. 10,0 in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung.

4. Die elektromotorische Kraft des Clarkelements wird, da das nach der Rk. $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg}$ gebildete Zinksulfat sich hydratisiert, für den Fall berechnet, daß Eis als Bodenkörper vorhanden ist. Dann handelt es sich in der Reaktionsgleichung nur um reine Substanzen (keine Gemische oder Legg.), die die Anwendung des neuen Theorems und danach unter Benützung der Wärmeentw. (Q) und der spes. Wärmen (β , γ) die Berechnung von A u. damit der elektromotorischen Kraft gestatten. A u. Q sind beim kryohydratischen Punkt des Zinksulfats (-7°) nur wenig verschieden. — Allgemein ergibt sich aus diesen Beispielen, daß die A - u. Q -Werte schon bei relativ nicht sehr niedrigen Temperaturen zusammenfallen, was vielleicht eine exakte Prüfung der aufgestellten Hypothese (durch genaue Best. des Verlaufes der spes. Wärmen) ermöglichen wird. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 933—40. [6/12.* 1906].) BRILL.

Anorganische Chemie.

A. Werner, *Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen*. In diesem vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage legt Vf. in zusammenfassender Form die wichtigsten Resultate neuerer Arbeiten über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen, insbesondere der einfachen und mehrkernigen Metallammoniate, der Komplexsalze und der Hydrate dar. Er erörtert die Begriffe der „Ionisationsmetamerie“, die konstitutionellen Beziehungen zwischen Metallammoniaten und Komplexsalzen, bzw. Hydraten, den räumlichen

Bau anorganischer komplexer Radikale und behandelt die mehrkernigen Metallammoniake. Die Einzelheiten des Vortrags müssen im Original gelesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 15—69. 26/1. 1907. [3/11. 1906.] Zürich.) MEUSSER.

Franz Fischer und Hans Marx, Über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. II. Teil. (Fortsetzung von S. 85). Die Vff. haben in der ersten Mitteilung den Einfluß der Trocknung u. der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die thermische B. von O_3 , NO , H_2O , besprochen, und berichten jetzt über den Einfluß der Stiftemperatur, der Spaltform, der Temperatur der aufgeblasenen Luft, resp. des Sauerstoffs.

7. Die Temperaturmessung vollführten die Vff. nach einem Vorschlag von NERNST dadurch, daß sie die von einem Quadratmillimeter projizierte Stiftofläche entwickelte Lichtmenge unter Anwendung eines MARTENSchen Polarisationsphotometers ermittelten. Die Verss. lehrten, daß die O_3 -Ausbeute mit der Temperatur ansteigt, wie die Thermodynamik verlangt. Die höchste von den Vff. erreichte O_3 -Konzentration beträgt bei 1930° 0,029% des Luftgewichts, 0,126% des in der Luft enthaltenen O_2 -Gewichts. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind hiermit wahrscheinlich nicht erreicht.

8. Wird die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt, so wird H_2O , auf Kosten des O_3 , gebildet, und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 44 m/sek. entsteht kein NO mehr, wie früher gezeigt wurde. Jetzt wurde festgestellt, daß unter diesen Bedingungen, die Konzentration des H_2O , ebenso wie die des NO mit der Temperatur anwächst, wie die Theorie es für die Prodd. endothermischer Rkk. verlangt.

9. Am geeignetsten erwies sich ein Doppelspalt von je 0,1 mm Breite, 10 mm Länge, 0,7 mm Spaltabstand, bei dem die austretende Luft beide Seiten des Stiftes abfegte (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3639). Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 10 mm Hg (44 m/sek.) wurde mit diesem die höchste O_3 -Konzentration von 0,0223 Gew.-% bezogen auf Luft, bzw. 0,0968 Gew.-%, bezogen auf den O_2 -Gehalt erhalten; wurde die Stromstärke auf 0,5 Amp. konstant gehalten, so stieg die O_3 -Konzentration, bezogen auf O_2 , bis auf 0,13%.

10. Wenn die Temperatur der aufgeblasenen Luft von $4,5^\circ$ auf 58° ansteigt, dann fällt die O_3 -Konzentration um ca. 20%.

Versuche mit Sauerstoff. 1. Der Sauerstoff strömte bei Verss. über den Einfluß der Trocknung mit 10 mm Überdruck aus. Früher war in feuchter Luft der H_2O -Titer größer als der O_3 -Titer gefunden worden, diesmal nicht, vermutlich, weil die Konzentration des O_3 vermehrt, die des Wasserdampfes konstant gelassen war. Durch die Verwendung des hochprozentigen O_3 tritt Steigerung der O_3 und H_2O -Menge ein. Bei Anfeuchtung tritt auch hier eine Abnahme der O_3 -Konzentration ein.

2. Das Maximum der Ausbeute im Verhältnis zur Strömungsgeschwindigkeit verschob sich hier von 15 mm auf 5 mm Hg = 28 m/sek. Der Vergleich der gewonnenen O_3 -Konzentrationen lehrt, daß hochprozentiger O_3 prozentual weniger ozonisiert wird, als mit Stickstoff verd. Der Unterschied nimmt mit steigender Ausströmungsgeschwindigkeit zu, konvergiert aber mit abnehmender Ausströmungsgeschwindigkeit gegen 0.

3. Da das Maximum der O_3 -Ausbeute bei 5 mm Hg beobachtet wurde, so haben die Vff. bei dieser Strömungsgeschwindigkeit den Einfluß der Stiftemperatur untersucht (0,41, 0,5, 0,6 Amp.) und rasches Ansteigen der Ausbeute beim Übergang von 0,4—0,5 Amp. beobachtet. Die höchste O_3 -Ausbeute betrug 0,0659% O_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 443—58. 9/2. [17/1.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

MEUSSER.

Alexander Wood u. Norman R. Campbell, *Tägliche Periodizität der spon-*

tanen Ionisation von Luft und anderen Gasen in geschlossenen Gefäßen. Nach dem Einfüllen eines Gases in einen geschlossenen Kondensator wächst die Ionisation im Inneren einige Zeit lang. Dieses Anwachsen hängt von der Natur der Gefäßwand ab; es ist groß für Blei u. Zinn und sehr klein für Zink. Über dieses Ansteigen der Ionisation lagert sich ein periodisches Schwanken, welches 2 Maxima u. 2 Minima alle 24 Stdn. zeigt. Diese periodischen Kurven haben denselben Charakter wie die Schwankungen des atmosphärischen Potentials. Möglicherweise wird sich zwischen beiden Erscheinungen ein Zusammenhang herstellen lassen. (Philos. Mag. [6] 13. 265—76. Febr. Cambridge.) SACKUR.

Ph. A. Guye und G. Ter-Gazarian, *Dichte der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure; Atomgewicht des Chlors*. In der früher für das NO angegebenen Weise (vgl. GUYE u. DAVILA, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 826; C. 1906. I. 176) ermittelten Vff. das Gewicht von 1 l HCl-Gas bei 0° und 760 mm Druck im Mittel zu 1,6398 g (LEDUC: 1,6407). Das Mol.-Gewicht des HCl-Gases berechnet sich nach der Methode der Reduktion der kritischen Elemente auf 0° unter Benutzung der von BRINER (S. 211) ermittelten Werte zu 36,469 und das At.-Gew. des Chlors zu 35,461. Wenn der letztere Wert auch sehr gut mit der von DIXON u. EDGAR gefundenen Zahl 35,463 und dem aus dem Verhältnis von Ag : Cl abgeleiteten Wert 35,460 (Ag = 107,89) übereinstimmt, so betrachten Vff. den von ihnen gefundenen Wert doch nur als einen vorläufigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1233—35. [31/12*. 1906].) DÜSTERBEHN.

J. C. Thomlinson, *Die Thermochemie des Stickstoffs*. Jedes Element besitzt ein thermochemisches Äquivalent, welches allerdings nur für eine konstante Wertigkeit gilt. So ist das thermochemische Äquivalent des H = 7470 cal., das des zweiwertigen O = 52545 cal. Da die Bildungswärme des H₂O, nur 45300 cal. beträgt, und O in H₂O, vierwertig anzunehmen ist, so beträgt das thermische Äquivalent des vierwertigen O $\frac{45300 - 2 \cdot 74700}{2} = 15180$ cal. Nimmt man weiter an, daß jeder

Wertigkeitszuwachs des O mit einer Abnahme des Wärmeäquivalentes um — 18683 cal. pro Valenzzahl verbunden ist, so erhält man für den fünfwertigen O die Äquivalenzahl — 3503 cal. Das stimmt mit der Bildungswärme des Ozons überein, wenn man den

O in der O₃-Molekel als fünfwertig annimmt, denn $2 \frac{O}{O} \gg O = 3 O \equiv O + 68000$ cal.

(gef.) und berechnet 70062 cal. Auf ähnliche Weise wurden die Konstitutionen der

verschiedenen *Stickstoffsauerstoffverb.* diskutiert und z. B. die Formeln: $\begin{matrix} N \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ und

$N \ll \begin{matrix} O \\ || \\ O \end{matrix}$ gefunden. Die Einzelheiten der Berechnung brauchen im Referat nicht wiedergegeben zu werden. (Chem. News 95. 50—51. 1/2.) SACKUR.

Adrien Jaquered u. F. Louis Perrot, *Über die Darstellung von reinem Helium durch Filtration des Cleveitgases durch Quarz*. Die Vff. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 789; C. 1905. I. 8) gezeigt, daß durch hocherhitzte Quarzgefäße He leicht durchdiffundiert, andere Gase (mit Ausnahme von Wasserstoff und von Kohlenoxyd) aber nicht. Darauf gründet sich folgendes Verf.: Dem unreinen He, das man durch Erhitzen von Cleveit erhält, wird etwa 5% Sauerstoff beigemengt, und das Gasgemisch unter Druck in eine Quarzcapillare gebracht, die von einem weiteren Rohr aus Platin umgeben ist u. in einem elektrischen Ofen auf ca. 1100°

erhitzt wird. Das Helium diffundiert aus der Capillare in das Platinrohr und wird in einem Gasometer gesammelt. Die anderen Gase, mit denen das Helium verunreinigt war, bleiben in der Quarzcapillare zurück; etwaiger Wasserstoff oder CO werden durch den beigemengten Sauerstoff zu W., resp. CO₂ verbrannt und daher auch zurückgehalten. Die spektroskopische Unters. des Heliums zeigte, daß man nach diesem einfachen Verf., dieses Gas in sehr reinem Zustande erhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 135–36. [21/1.*]) BRILL.

Alfred Stock, Franz Gomolka und Hans Heynemann, *Untersuchungen über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs*. (Cf. STOCK u. GUTTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 885. 901; C. 1904. I. 987. 988.) Allgemeines über die Ausführung der Experimente. Um einen gleichmäßigen *Antimonspiegel* zu erhalten, wurde im Glycerinbade (bei 150° genügen 5 Min.) erhitzt. Explosionsartige Zers. des SbH₃ erfolgte, sobald bei Atmosphärendruck 200° überschritten wurden, jedoch ohne ersichtliche Veranlassung gelegentlich auch bei gewöhnlicher Temperatur. Darst. des SbH₃, App., Fällungsmethode, Ausführung der Zers. waren im Prinzip dieselben wie früher; doch wurden zahlreiche Verbesserungen angebracht (näheres s. Original). Zur Berechnung diente die gleiche Formel: $V = 2 \frac{C_1 - C_2}{(C_1 - C_2)(t_2 - t_1)}$

(C₁ und C₂ sind die nach t₁ und t₂ Stunden vorhandenen Mengen SbH₃, berechnet nach der Formel von VAN DER WAALS aus den jeweils beobachteten Drucken p₁), p₀, d. h. der SbH₃-Druck bei Beginn des Vers., konnte diesmal direkt beobachtet werden. Die Molekularattraktion M wurde für 25° u. 76 cm Druck neu bestimmt zu 1,26 cm im Mittel u. daraus nach VAN DER WAALS die zu M = 0 bis 1,39 mm gehörenden SbH₃-Drucke für 25° berechnet.

Einfache Zersetzungscurven. Die Anfangsgeschwindigkeit der Zers. V₀ ist für dasselbe Gefäß bei gleicherzeugtem SbH₃-Spiegel nur wenig verschieden. Wurde ein durch Erwärmen erzeugter bei 25° verstärkt, so wurde bei nochmaligem Füllen mit SbH₃ ein höherer V₀-Wert gefunden, und erst ein vierter darüber gelagerter Spiegel steigerte den V₀-Wert nicht mehr. Konstanz der Katalysatorwrkg. tritt also erst bei einer bestimmten Dicke der Sb-Schicht ein. Die Wrkg. der Schicht ist unabhängig von der Konzentration des ursprünglichen SbH₃ u. wird auch durch längeres Stehen nicht verändert. In einem mit Sb-Spiegel von konstanter Wrkg. ausgekleideten Gefäß zersetzt sich der SbH₃ mit großer Regelmäßigkeit; die V-Werte steigen mit sinkender SbH₃-Konzentration sehr stark an. Im Zersetzungs-gase ließ sich bei gewöhnlicher Temperatur noch nach 3 Monaten eine Spur SbH₃ nachweisen.

Bestimmung der Temperaturkoeffizienten. Die Best. erfolgte derart, daß zunächst V einige Stunden bei 25°, dann 3 Stunden bei 35° und zuletzt noch einige Male bei 25° bestimmt wurde. Die Berechnung erfolgte für den in der Mitte der Messungen bei 35° gelegenen Zeitpunkt. Auf diesen wurde die Geschwindigkeit bei 25° interpoliert und als Reaktionsgeschwindigkeit für 35° das arithmetische Mittel der 3 gefundenen V-Werte genommen. Da die Molekularattraktion bei den betreffenden Temperaturen unverändert (M¹⁵_{714,5} 11,5 mm [H₂-Druck nach der Zers. 1088,5 mm], M²⁵_{730,5} 11,4 [1125,9], M³⁵_{764,4} 11,5 [1163,8], bestimmt mit derselben Menge SbH₃ innerhalb ¼ Stunden; berechnet M²⁵_{738,5} 11,9 nach der Formel von VAN DER WAALS) bleibt, ließ sich die Rechnung vereinfachen, indem die p-Werte für 35° nach GAY-LUSSAC auf 25° reduziert und dadurch mit den für 25° direkt vergleichbar gemacht wurden. Temperaturkoeffizient für die Zers. des SbH₃ 1,909 zwischen 25 und 35°, 2,050 zwischen 15 und 25°. Danach wird der Gang der SbH₃-Zers. und ihre Geschwindigkeit im wesentlichen durch einen chemischen Vorgang bedingt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Antimonwasserstoffkonzentrationen und der Einfluß des Wasserstoffs. Dazu wurde zuerst die Geschwindigkeit der Zers., nachdem die Zers. bei einer bestimmten SbH_3 -Konzentration angelangt, gemessen und dann mit einer zweiten Füllung die Geschwindigkeit der Zers. reinen SbH_3 , dessen Druck so bemessen war, daß die SbH_3 -Konzentration die gleiche wie bei dem teilweise ersetzt war; um die ungleiche Wrkg. verschiedener Spiegel zu eliminieren, wurde mit einer dritten Füllung die Geschwindigkeit der Zers. reinen SbH_3 bei Atmosphärendruck durch den jeweils benutzten Spiegel bestimmt. Die so erhaltenen C -Werte wurden auf einen Normalanfangsdruck von 76 cm reduziert (mit C'' bezeichnet; der C'' -Wert des Anfangsdruckes = 1 gesetzt) und daraus die zugehörigen V -Werte (mit V^0 , bzw. V^1 bezeichnet) und der Quotient: $A = \frac{V^0}{V^1}$ berechnet. Nach den Tabellen und dem

Diagramm des Originals übt die Ggw. von H_2 keinen Einfluß auf die Zers. aus. Die zwischen A und C bestehende Beziehung läßt sich gut durch die Gleichung:

$A = \frac{1}{C^{1/2}}$ (noch besser, wenn der Exponent von C etwas kleiner als $1/2$, genommen wird) ausdrücken; die relative Reaktionsgeschwindigkeit ist also nahezu der Wurzel aus der Antimonwasserstoffkonzentration umgekehrt proportional (cf. STOCK und BODENSTEIN, s. nachfolgendes Ref.). Die Reaktion ist daher von einem monomolekularen Verlauf weit entfernt.

Die Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch Sauerstoff. Ein Vers., den Einfluß von H_2 auf die Zers. mit zugesetztem H_2 (aus Al u. Kalilauge entwickelt und über erhitzten Pt-Asbest und P_2O_5 geleitet) zu bestimmen, ergab, daß der V -Wert durch die Zugabe des H_2 (auf ca. $1/2$) sank. Diese Erscheinung konnte auf eine Verunreinigung des H_2 durch O_2 zurückgeführt werden. Der Sb-Spiegel wird durch O_2 „vergiftet“ nur bei Ggw. von SbH_3 , durch O_2 allein auch bei 150° nicht. Ein „vergifteter“ Sb-Spiegel bleibt in Berührung mit reinem SbH_3 eine Zeitlang unwirksam, „erholt sich“ dann schnell und zeigt schließlich eine größere als normale Wirksamkeit. Letztere ist nicht die Folge der B. von W., da zugesetzter luftfreier Wasserdampf keine Wrkg. ausübt. Da ein metallischer Sb-Spiegel nicht leicht oxydierbar ist, könnte bei der Vergiftung nur der SbH_3 selbst oder ein unbeständiges Zwischenprod. oxydiert werden. Auf primäre Abcheidung von *schwarzem Antimon* (STOCK und SIEBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3837; C. 1906. I. 11) beruht die Vergiftung nicht, da dieses unter Umwandlung in metallisches Sb die Zers. ebenfalls einleitet, durch O_2 aber nicht vergiftet wird (das Zersetzungsgefäß erhielt für diese u. die folgenden Verss. eine etwas andere Form, die sich an den App. von STOCK u. SIEBERT anlehnte).

Die Wirksamkeit verschiedener Arten von Antimonspiegeln. Da schwarze Sb-Spiegel auffallend hohe Werte ($V = 0,10-0,14$, statt $0,04-0,06$) für die Geschwindigkeit, mit der der SbH_3 -Zerfall einsetzte, gab, stellten Vf. bei 25° unter Atmosphärendruck Verss. mit Spiegeln, die auf möglichst verschiedene Weise erzeugt waren, an. Außerdem wurde mkr. die SbH_3 -Zers. an reinen Glasflächen beobachtet. Die B. des Sb-Beschlages (anscheinend rhombisch) hat große Ähnlichkeit mit der Kondensation übersättigter Dämpfe, namentlich des Schwefels. Einmal vorhandene winzige Sb-„Keime“ werden weiter „entwickelt“ unter B. von Krystallen verschiedener Größe. Zum Studium der „Entwicklung“ diente ein flaches, linsenförmiges Gefäß, dessen einer Ansatz durch ein aufge kittetes Deckgläschen, an dessen Innenseite ein kleines Sb-Stückchen befestigt war, verschlossen, durch dessen anderen Ansatz das Gefäß evakuiert u. mit SbH_3 von 10 cm Druck gefüllt wurde. (Bezüglich des Näheren muß auf das Original, insbesondere auf die dort beigegebenen Photographien, verwiesen werden.)

Die Darst. des schwarzen Sb-Spiegels durch Sublimieren im Vakuum unter Kühlung mit fl. Luft verlief insofern nicht immer glatt, als der Spiegel beim Erwärmen auf Zimmertemperatur oft sich in metallisches Sb umwandelte. Dünne Sb-Spiegel blieben nach der Umwandlung zusammenhängend, trotz der großen dabei stattfindenden (ca. 25%) Volumenkontraktion, dicke rissen sich plötzlich von der Wand los u. zerfielen in kleine, sich einrollende Fetzen. Die Wrkg. der schwarzen Spiegel ist größer als die eines einfachen gewöhnlichen u. etwa gleich der eines durch vierfaches Übereinanderlagern von Sb konstant gewordenen gewöhnlichen Sb-Spiegels. Der Gang der SbH_3 -Zers. ist bei schwarzen Spiegeln ein anderer als bei den gewöhnlichen: Die Zerfallsgeschwindigkeit steigt anfangs etwas stärker, später aber schwächer an; die Kurve der Δ -Werte nähert sich einer Geraden. Bei mehrmaligem Füllen mit SbH_3 zeigt der schwarze Spiegel Schwankungen in der Wirksamkeit. Umgewandelte schwarze Spiegel, an denen noch nicht SbH_3 zers. worden, sahen u. Mk. bei mäßiger Vergrößerung vollständig glatt und spiegelnd aus und ließen erst bei mehrhundertfachen Vergrößerungen Kryställchen erkennen; war schon SbH_3 zers. worden, zeigte sich die Sb-Schicht blind von Krystalllamellen, die strahlenförmig von zahlreichen Zentren ausgingen.

Kühlt man die Sb-Dämpfe beim Sublimieren nur auf $+70^\circ$, scheidet sich Sb sogleich in metallischer Form (vollständig glatt, nur u. Mk. Krystalle sichtbar) ab: sogen. „sublimierter Antimonspiegel“. Die SbH_3 -Zers. beginnt bei diesem mit außerordentlich niedrigen V -Werten (0,011 und 0,021), steigt dann aber schnell an und erreicht ähnliche Geschwindigkeiten wie bei schwarzen Spiegeln. Die Spiegel erscheinen nach der Zers. getrübt u. u. Mk. erkennt man, daß sich Sb an einzelnen Linien stärker abgeschieden hat.

Die Wirksamkeit der Sb-Spiegel hängt mithin nicht nur von der Größe, sondern in sehr hohem Maße von der Form ihrer Oberfläche ab und ist sogar an verschiedenen Stellen desselben Spiegels verschieden. Da Diffusions- und Konvektionsvorgänge im Gase den Gang der Zers. nicht merklich beeinflussen (denn Beimengungen von H_2 ändern denselben nicht), so können die Unterschiede in der Wrkg. nur auf die von der Gestalt der Oberfläche bedingte Verschiedenheit der Oberflächenenergie und der Gasadsorption am Antimon zurückgeführt werden (s. nachfolgendes Referat).

Die hohe Wrkg. schwarzer Spiegel glauben Vff. dadurch erklären zu können, daß die Oberfläche derselben infolge zahlloser (auch u. Mk. nicht sichtbarer) Risse stark vergrößert ist. In der lamellenförmigen Anordnung des bei der Zers. an diesem abgeschiedenen Sb „entwickeln“ sich diese. Ähnlich erklärt sich die geringe Wrkg. „sublimierter“ Spiegel und die Sb-Abscheidung an einzelnen Linien bei den letzteren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 532–70. 9/2. [24/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

GEOSCHUFF.

Alfred Stock und Max Bodenstein, *Zur Theorie der Antimonwasserstoffsetzung* (cf. vorst. Ref.). Für die Adsorption von Gasen an festen Stoffen gelten dieselben Gesetze (cf. TRAVERS, Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 9; C. 1906.

II. 655) wie für die gelöster Substanzen: $M = \alpha C^p$ (M adsorbierte Menge, C Gaskonzentration, α und p zwei von Stoffart und Temperatur abhängige Konstanten). p ist kleiner als 1, dem es sich für hohe Temperaturen nähert, d. h. die Konzentration in der adsorbierten Schicht wird in der Hitze der im Gasraum proportional. Nimmt man an, daß der SbH_3 -Zerfall in einer Rk. des adsorbierten SbH_3 an der Sb-Oberfläche besteht, und die in der Zeiteinheit zerfallende Menge der M . der adsorbierten Schicht proportional ist, so ist der in der Zeiteinheit zer-

setzte Anteil $V = k \frac{\alpha \cdot C^p}{C} = k/C^{1-p}$ oder $A = 1/C_i^{1-p}$. Nach den Vers. ist $p = \text{ca. } 0,5$ oder besser $0,6$. Die Berechnung (s. Original) gibt eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen Vers. und Theorie.

Den chemischen Charakter der Rk. beweist der hohe Temperaturkoeffizient der Zerfallgeschwindigkeit. Die adsorbierten Gasmengen hängen von der Oberflächenspannung und daher, wie auch der Vers. zeigte, von der Form der Oberfläche ab. Der absolute Betrag der adsorbierten SbH_3 -Mengen ist für die Deutung des Zersetzungs Vorganges gleichgültig. Die SbH_3 -Zers. bildet das erste Beispiel, in dem mit Bestimmtheit eine langsame chemische Rk. in der adsorbierten Gashaut als das Maßgebende für den Gesamtvorgang bezeichnet werden kann. In dieselbe Klasse dürfte die Zers. von AsH_3 u. PH_3 , die Katalyse des Knallgases an Porzellan zu rechnen sein. Eine andere Klasse bilden die Rkk., bei denen eine verhältnismäßig langsame Diffusion der reagierenden Stoffe durch eine etwa aus den Reaktionsprodd. gebildete Adsorptionshaut die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 570—75. 9/2. [24/1.])

GROSCHUPF.

M. Houdard, *Über die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Mangansulfür*. Vf. hat einerseits MnSO_4 durch überschüssige Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 600 Amp. und 90 Volt reduziert, andererseits Gemische von fertigem MnS mit Kohle in der gleichen Weise erhitzt und dabei festgestellt, daß das MnS durch die Kohle nicht reduziert wird, und daß es sich hier um eine einfache Löslichkeit des Kohlenstoffs in MnS handelt, deren Maximum bei 3,2% liegen dürfte. Wie der amorphe Kohlenstoff, so löst sich auch *Diamant* in schm. MnS auf; in beiden Fällen geht der Kohlenstoff in Graphit über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1230—33. [31/12°. 1906].)

DÜSTERBEHN.

M. Reinganum, *Zum Verhältnis von Wärmeleitung zu Elektrizitätsleitung der Metalle*. Die Elektronentheorie führt zu dem Schluß, daß das Verhältnis der beiden Leitungsvermögen für alle Metalle das gleiche ist, was nicht der Fall ist. Das At.-Gew. ist für das Verhältnis nicht allein ausschlaggebend. Trägt man graphisch den Zusammenhang zwischen dem At.-Gew. und dem Verhältnis der beiden Leitungsvermögen auf, so lassen sich für 18 wie für 100° parallele Linien ziehen, die die diamagnetischen und die paramagnetischen Metalle scheiden. Vf. stellt Hypothesen auf, um den Befund zu erklären. (Physikalische Ztschr. 7. 787—89. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 593—96. 30/11. [20/9.] 1906. Freiburg i. Br.-Stuttgart.)

W. A. ROTH-Greifswald.

L. Bruner, *Zur Theorie der H_2S -Fällung der Metalle*. Die Theorie der H_2S -Fällung der Metalle ist von OSTWALD auf Grund von Massenwirkungsgesetz und Löslichkeitsprodukt gegeben worden. Eine Annahme macht die Fällung von NiS und CoS , während die Fällung des ZnS meist als Beispiel für ein Gleichgewicht mit endlichen Zn^{++} - und H^+ -Ionen bezeichnet wird. Vers. des Vfs. zeigen jedoch, daß die ZnS -Fällung ebenso wenig wie die des NiS und CoS reversibel erfolgt, sondern daß die mit H_2S unter Atmosphärendruck gesättigten sauren Zn -Lsg., bei denen keine Fällung zu bemerken ist, sich im Zustande eines falschen Gleichgewichtes befinden. Der Zusatz von in saurer Lsg. gefällttem ZnS beschleunigt die Fällung etwa proportional seiner Menge. Es tritt also bei der Fällung eine Induktionszeit auf, und dieser Umstand ermöglicht es, z. B. Cd und Zn in $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 zu trennen, während gefälltes CdS und ZnS in dieser S. praktisch gleich wenig l. sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse nach den Vers. von BAUBIGNY auch bei der Fällung von NiS und CoS (C. r. d. l'Acad. des sciences 105. 751; C. 87. 1472).

Die Kenntnis der Geschwindigkeitsverhältnisse ist daher für die H_2S -Fällung ebenso wichtig, wie die der Gleichgewichtsbedingungen. (Ans. Akad. Wiss. Krakau 1906. 603—11. Juli. 2/7. II. Chem. Univ.-Lab. Krakau. Sep. v. Vf.)
SACKUR.

P. Raikow, *Weitere Untersuchungen über die Einwirkung der Kohlensäure auf die Hydrate der Metalle*. Als Fortsetzung seiner früheren Unters. (Chem.-Ztg. 28. 1247; C. 1905. I. 332) bringt Vf. das Verhalten der Hydroxyde der schwereren Metalle gegen CO_2 . Zur Unters. gelangten stets frisch hergestellte Hydroxyde, die entweder in der alkal. Lag., in der sie gebildet wurden, oder in W. suspendiert mit CO_2 in Rk. gebracht wurden. Die Arbeitsweise ist im Original genau beschrieben. Die durch die Vers. gefundenen Carbonate sind in einer Tabelle den bekannten gegenüber gestellt.

Al -, Cr - und Cu^{II} -Hydroxyd sind ganz indifferent gegen CO_2 , und die Hydrate der meisten Metalle bilden neutrale Carbonate (einige derselben verwandeln sich zum Teil in saure Carbonate). Be - und Y -Hydroxyd geben nur basische Carbonate, während die Hydroxyde von Mg , Tl , Ni , Co u. Cu^I ausschließlich saure Carbonate liefern. Die Zus. der letzteren ist verschieden; es gibt Sesqui-, Bi- und $\frac{1}{4}$ saure Carbonate; aber kein Metall bildet ein Tetra- oder ein noch saureres Carbonat. Sehr auffallend ist die Indifferenz von Mercurio- und Cuprihydroxyd, von welchen sonst beständige Carbonate bekannt sind. Es läßt sich daraus schließen, daß die Indifferenz eines Metallhydroxydes gegen CO_2 nicht als Kriterium für die Unfähigkeit des betreffenden Metalls, überhaupt Carbonate zu bilden, angesehen werden kann. Die Fähigkeit der Hydroxyde der untersuchten Metalle, mit CO_2 Carbonate zu bilden, steht in Abhängigkeit erstens von ihrer Zugehörigkeit zu einer oder der anderen Gruppe und zweitens von ihrer Stellung in der Gruppe selbst. In einer Gruppe wächst mit steigendem At.-Gew. der Elemente ihre Neigung zur B. mehr saurer Carbonate. Sehr deutlich tritt dies an den Metallen der Chromgruppe hervor. Eine scharfe Ausnahme von dieser Gesetzmäßigkeit bildet das Mg , welches nach dem Verhalten seines Hydroxydes gegen CO_2 , eher zu der Gruppe der Erdalkalien gerechnet werden sollte, als zu der Zn -Gruppe. Be würde als erstes Glied in der zweiten Gruppe an Stelle des Al , u. das letztere als erstes Glied der dritten Gruppe gut passen. (Chem.-Ztg. 31. 55—57. 19/1.; 87—89. 26/1.; 141—43. 9/2.)
GEITZ.

Gunnar Nordström, *Überführungszahl konzentrierter Kalilauge*. Die Vers. wurden nach der üblichen HITTORF'schen Methode ausgeführt. Wegen der eintretenden Erwärmung konnten nur kleine Stromstärken und daher nur kleine Konz.-Änderungen benutzt werden. Infolgedessen wurde die Analyse vor und nach dem Vers. nicht durch Titration, sondern durch Best. der D. ausgeführt. Für die Überführungszahl des Kations $1-n$ wurde erhalten, wenn P der $\%$ -Gehalt der Lag. ist:

$P =$	5	10	15	20	25	30
$1-n =$	0,230	0,227	0,225	0,222	0,220	0,217

Für verdünntere Lagg. ist, wie frühere Vers. zeigen, $1-n$ größer.

Diese Zahlen haben Bedeutung für den EDISON-Akkumulator, da Konzentrationsveränderungen an den Elektroden Änderungen der EMK. hervorrufen. Es ergibt sich, daß z. B. bei einer Entladung mit 0,3 Amp. nach einer $\frac{1}{4}$ Amp.-Stunde eine Polarisation von 0,04 Volt eintreten muß. (Z. f. Elektroch. 13. 35—38. 1/2. [19/1.] Göttingen. Inst. für phys. Chemie.)
SACKUR.

Seth E. Moody, *Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden*

und Jodaten. (Z. f. anorg. Ch. 52. 281—85. 5/2. 1907. [27/11. 1906.] — C. 1907. I. 393.) HAHN.

Kurt Arndt, *Die Löslichkeit der alkalischen Erden in ihren geschmolzenen Chloriden*. In wasserfreies Calciumchlorid, geschmolzen im HERAUSschen elektrischen Tiegelofen, wurde Calciumoxyd unter Umrühren eingetragen und der Überschuss absetzen gelassen. Mit Pt-Löffelchen wurden Proben zur Analyse (Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl) entnommen, mit LE CHATELIER'schem Pyrometer die Temperatur bestimmt. Bei 800° wurden gel. 5,4%, 850° 5,6%, 900° 7,3% CaO. Die Abkühlungskurven zeigten bis zu 6,2% CaO nur einen Haltepunkt bei dem F. des CaCl_2 (774°), die der Schmelze mit 7,0% CaO außerdem (infolge Ausscheidung von CaO) einen Knick bei 800°. CaCl_2 bildet, da der F. des CaCl_2 durch CaO nicht erniedrigt wird, mit CaO eine feste Lsg. (rund 1 Mol. CaO auf 7 Mol.).

Geschmolzenes Strontiumchlorid löst bei 960° 18,3% Strontiumoxyd (1 Mol. auf 3 Mol. SrCl_2). Die Abkühlungskurve enthielt bei 910° einen Knick.

Die kristallographische Unters. einiger großer säulenförmiger Krystalle (17,66, bezw. 17,69% BaO; aus einer Schmelze mit 16,6% BaO ausgeschieden) durch W. Müller ergab, daß sie aus parallel- bis radialstrahligen, vollkommen homogenen Individuen, die ihrerseits sehr stark gestreift waren, mit gerader Auslöschung bestanden.

Aus einer Mischung mit 25,8% BaO (1 Mol. auf 2 Mol. BaCl_2 ; F. und E. 868 bis 872°) wurden Krystalle mit 23,7, bezw. 23,3% BaO von demselben Aussehen u. Mk. erhalten (Zus. der Schmelze 25,7% BaO). Diese Mischung dürfte angenähert das Eutektikum, BaO und Mischkrystalle, bilden.

Die Löslichkeit von CaO in CaCl_2 wird durch Zusatz von 10% CaF_2 nicht bedeutend (auf 7,6% CaO) erhöht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 427—31. 9/2. [8/1.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Eugen Schwarz, *Zur Kenntnis des Chlorkalks*. Nach einer kritischen Besprechung der Unters. von DITZ, WINTELER (Z. f. angew. Ch. 16. 252; C. 1903. I. 949) und v. TIESENHOLT (J. f. pr. Chem. [2] 73. 301; C. 1906. II. 7) wird das Ergebnis neuer Vers. im Zusammenhang mit den bekannten Eigenschaften des Chlorkalkes erläutert: Zur Einw. des Cl auf Kalk ist die Anwesenheit von H_2O nötig, so daß wohl zuerst eine Rk. zu $\text{HCl} + \text{HOCl}$ führt, die durch Kalk neutralisiert werden; diese Annahme würde erklären, daß Chlorid u. Hypochlorit immer in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Ist aber der Kalk abgesättigt, so macht überschüssige HCl unterchlorige S. frei, welche ihr noch unersetztes Salz zu Chlorat oxydiert. Es darf also die Chlorierung nicht bis zum völligen Verbrauch des Kalkes getrieben werden, wie denn auch Chlorkalk immer tatsächlich freien Kalk enthält. Das im technischen Chlorkalk immer vorhandene überschüssige CaCl_2 kann entweder durch Abgabe von O aus dem Hypochlorit oder aus der dem Cl beigemengten HCl entstehen. Daß die zu verwendende Wassermenge einen so großen Einfluß auf die Menge des bleichenden Cl hat, erklärt sich damit, daß einmal H_2O anwesend sein muß, andererseits aber das Hypochlorit leicht hydrolysiert wird, was dann denselben Effekt haben muß wie eine zu weit gehende Chlorierung. Denn beim Auflösen des Chlorkalkes in W., wobei fast nur unveränderter Kalk zurückbleibt, entsteht eine Lsg. von $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$, welche beim Erwärmen in CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ übergehen, ohne daß Cl dabei frei wird. Daß ferner die Zers. des Chlorkalkes durch O_2 oft verschiedene Resultate gibt, hängt wohl mit verschiedenen Geschwindigkeiten des CO_2 -Stromes zusammen.

Ein durch Einw. von Chlormonoxyd auf CaCl_2 (LIEBIG's Ann. 219. 129) dargestellter synthetischer Chlorkalk, ein Gemisch von CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, verhält sich

gegen CO_2 anders als der Chlorkalk, da er nur so viel Cl abgibt, wie dem Hypochloritchlor entspricht, während letzterer ca. 80% des bleichenden Chlors freigibt. Diese Beobachtung erklärt sich wohl dadurch, daß dem Chlorkalk die von ODLING aufgestellte Formel $\text{CaCl}(\text{OCl})$ zukommt, welche eine viel größere Annäherung zwischen HCl und HOCl ausdrückt, als im synthetischen Chlorkalk gegeben sein kann, der jedenfalls ein Gemisch von Chlorid u. Hypochlorit ist. Die Einw. von Cl_2O auf CaCl_2 ist ebenfalls von der Menge des anwesenden W. abhängig u. führt bei überschüssigem Cl_2O zu Chlorat. — Zwischen Chlorkalk u. Chlorstrontian zeigt sich eine weitgehende Analogie bezüglich der Darst. und Eigenschaften. (Z. f. angew. Ch. 20. 138—43. 25/1. 1907. [20/7. 1906].) FRANZ.

K. Buch, *Die Zersetzung des Dicalciumphosphats durch Wasser*. In einer Arbeit: „Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate“ (Helsingfors 1899) hat A. RINDELL gezeigt, daß $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ durch W. in CaHPO_4 und letzteres in $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ umgewandelt wird. Der Gang der Löslichkeit zeigte während der Umwandlung eine Unregelmäßigkeit bei dem Molekularverhältnis $\text{PO}_4/\text{Ca} = 0,81$ des Bodenkörpers, welche auf die Existenz eines Zwischenprod. hindeuten schien. Vf. hat deshalb mit größeren Salsmengen die Vers. eingehend wiederholt.

Gewogene Mengen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ wurden mit je $\frac{1}{2}$ l W. (gereinigt durch Durchleiten von NH_3 - und CO_2 -freier Luft) 20 Stunden im Thermostaten bei $25,0^\circ$ geschüttelt, die Lsg. nach 2—3-stäg. Absitzen abgehebert, der Rückstand wieder 20 Stunden mit neuem W. geschüttelt etc., bis die Menge des Bodenkörpers zu gering wurde. Bei einem Vers. wurde diese Behandlung 78 mal durchgeführt, dann noch 10 mal mit je 2 l und 1 mal mit 1 l W. (unter Umrühren). Vom 53. Vers. ab wurde auch der Bodenkörper analysiert, während sonst jedesmal nur die Lsg. analysiert und daraus, da die Menge der Lsg. stets bekannt war, die Zus. des Bodenkörpers berechnet wurde. Bei der Analyse wurde Ca als Oxalat gefällt und mit Chamäleon titriert, die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat bestimmt. Da mit dem Ca-Nd. etwas Phosphorsäure mitgerissen wird, und das Phosphat ein wenig in einer Oxalat enthaltenden Lsg. l. ist, so wurden für einige Versuchsreihen Korrektortabellen ausgearbeitet, um ein richtigeres Bild für die Bodenkörperquotienten zu erhalten.

Wie sich aus den umfangreichen Tabellen (auch einige frühere Vers. von RINDELL, umgerechnet auf das Mol.-Gew. 56,1 statt 56,0 für CaO , sind hinzugefügt) und dem Diagramm des Originals ergibt, ist der Gang der Löslichkeit schwankend. Meist geht die Konzentration anfangs ein wenig herab, fängt dann aber stetig und gleichmäßig an zu steigen bis zu einem Maximum (ca. 3,0 Millimol PO_4 , 1,7 Ca im l, Zus. der Lsg. ca. 90% $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), um nach einigen Schwankungen rapide zu fallen. Die PO_4 -Konzentration ist anfangs bedeutend größer, fällt aber schneller als die des Ca, so daß sie schließlich unter die Ca-Konzentration sinkt. Die Löslichkeit sinkt von da ab langsamer und hält sich schließlich konstant. Der Quotient der Lsgg. folgt den Schwankungen genau (anfangs 1,6, Maximum 1,8, gegen Ende zwischen 0,7 und 0,8).

Der Quotient des Bodenkörpers ändert sich anfangs langsam, bei steigender Löslichkeit (die Krystallblättchen der $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ wandeln sich dabei in einen amorphen Körper um) schneller. Die für die Frage nach Zwischenprod. wichtigen, in den Bereich des Löslichkeitsmaximums fallenden Quotienten 0,80 bis 0,75 werden verhältnismäßig rasch passiert. Nachdem die Löslichkeiten gefallen, wird der Quotient nur sehr langsam verändert. Da der Bodenkörper hier noch nicht die Zus. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (bei größeren Mengen Ausgangsmaterial enthält der Bodenkörper mehr 8. als bei kleinerem) erreicht (auch die Löslichkeit ist größer als bei $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) hat und $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ jedenfalls nicht mehr vorhanden (die Löslichkeit ist weit

kleiner als bei diesem) ist, so muß ein Zwischenprod. existieren. Die Zus. des letzteren ist auch mit Hilfe der Phasenregel nicht zu ermitteln, da die Gleichgewichte sich zu langsam einstellen.

In einigen Vers. wurde die Umwandlung bis $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ durchgeführt. Mehrere Umstände, besonders die in der Natur vorkommenden basischen Verbb., sprechen dafür, daß die Grenze der Zers. damit noch nicht erreicht ist. (Z. f. anorg. Ch. 52. 325–41. 5/2. 1907. [13/12. 1906.] Helsingfors [Finnland]. Agrik.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Camille Matignon, *Thermochemie des Neodyms*. (Ann. Chim. Phys. (5) 10. 104–18. Jan. — C. 1905. II. 444.) SACKUR.

Arthur Müller, *Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumoxydhydrat*. I. Das kolloidale Zirkoniumoxydhydrat. Das beim Thoriumhydroxyd (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2857; C. 1906. II. 1387) angewendete Verf. versagte beim *Zirkoniumhydroxyd* in der Regel; vielleicht wird letzteres durch Erhitzen schwer angreifbar. Eine kolloidale Lsg. wird erhalten, indem man in eine Lsg. von *Zirkoniumnitrat* (5 g) in kleinen Anteilen $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 -Lsg. (42,4 ccm) einfließen läßt und dem entstandenen Nd. jedesmal unter Umschütteln und Erwärmen löst, am besten, indem man eine Lsg. von 3 g Zr-Nitrat k. mit NH_3 fällt, den Nd. mit k. W. wäscht, in einer Lsg. von 10 g Zr-Nitrat löst ($\frac{1}{4}$ Std. k., $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbade, zuletzt ca. 20 Minuten kochen) und nach dem Absitzen filtriert. Diese Lsgg. geben, eingedampft, einen gummiartigen Rückstand, der in W. zuerst aufquillt und dann sich löst, und schließen sich im Verhalten gegen Elektrolyte völlig den + geladenen kolloidalen Lsgg. anderer Stoffe an; die Wertigkeit des Kations des Elektrolyten ist ohne Belang, schwach dissoziierte einwertige Anionen üben keine, stark dissoziierte nur schwache, mehrwertige Anionen äußerst intensive koagulierende Wrkgg. aus (näheres s. Original).

II. Zirkoniumnitrat. Amorph; kein Salz von konstanter Zus., sondern ein Gemenge von Nitrat und (durch Hydrolyse beim Eindampfen entstandenen) Oxyd (etwa zwischen $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{ZrO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$). Beim Lösen in Wasser löst sich das überschüssige Oxyd kolloidal (Opalescenz, elektrische Kataphorese). 1%ige Na_2SO_4 -Lsg. fällt nicht immer (bei zwei Proben des Handels wurde die ZrO_2 -reichere nicht gefällt), was auf Unterschiede in der Beschaffenheit je nach dem Fortschritt der Hydrolyse deutet. Durch mehrmaliges Lösen, Eindampfen, Trocknen nimmt der Gehalt an ZrO_2 zu; nach viermaliger Behandlung eines Nitrates mit 46,5% ZrO_2 wurde eine gummiähnliche, spröde, mit W. aufquellbare Masse mit 58,31% ZrO_2 erhalten.

III. Andere Zirkoniumsalze. Hinweis auf das ähnliche Verh. anderer Zr-Salze (RUEB, Z. f. anorg. Ch. 43. 85 u. 282; C. 1905. I. 500 u. 660).

IV. Fällungsreaktionen der Zirkoniumsalze. Die in der Literatur (oft mit sehr komplizierten Formeln) beschriebenen Fällungsprod. von Zr-Salzlsgg. werden in vielen Fällen gar keine chemische, sondern Absorptionsverbb. sein. (Z. f. anorg. Ch. 52. 316–24. 5/2. 1907. [18/12. 1906.] Freiberg i. S.) GROSCHUFF.

E. Wedekind und K. Fetzer, *Über Chromborid*. Vff. bemühen sich, den elektrischen Lichtbogen für präparative Zwecke durch aluminothermische Verff. (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1228; C. 1905. I. 1213) zu ersetzen. Zur Darst. von Chromborid stampfen Vff. auf dem Boden eines hessischen Tiegels mit Korundfütterung 5,5 g amorphes Bor fest, schichten 60 g „Chromthermit“ und dann 40 g fl. Luft zu einem Brei angerührtes Chromthermit darüber, mischen die obere Schicht mit einem Gemenge von BaO , u. Al durch und leiten die Rk. mit einer Zündkerse

ein. Nach dem Erkalten wird der Regulus im Stahlmörser zerstoßen, mit warmer HCl, HNO₃ und Königswasser behandelt. Es bleibt ein silberweißes, krystallinisches Pulver, unl. in HCl, verd. H₂SO₄, HNO₃ u. Königswasser greifen es nur sehr langsam, HF u. Mischungen mit HNO₃ nicht an. Konz. H₂SO₄ wird beim Erhitzen zu SO₃ reduziert. Durch Schmelzen mit Na₂CO₃, KNO₃, KClO₃, KOH wird es anscheinend wenig verändert. Beim Erhitzen mit Na₂O₂ (im Ag-Tiegel) erfolgt B. von Chromat und Borat unter Feuererscheinung. Für die Analyse wurde letztere Schmelze mit W. ausgelaugt, aufgekocht und das ausgeschiedene Cr₂O₃ abfiltriert, während im Filtrat nach Neutralisation mit HCl die Borsäure titriert wurde. Zus. nahe CrB, D¹⁷. 5,4, Härte fast 8, leitet den elektrischen Strom, schwieriger schmelzbar als Cr. Kann im O₂-Strom unverändert (nur schwache Anlauffarben) auf Rotglut erhitzt werden; Cl₂ wirkt nur langsam ein. Schwach ferromagnetisch. *Schwarzgrünes Chromoxyd* (Cr₂O₃) aus Chromylechlorid, *Chromcarbid* (feine Nadel) durch Einw. von geschmolzenem Cr auf Kohle sind ebenfalls deutlich magnetisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 297—301. 26/1. [8/1.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

P. Weiss u. A. Cotton, *Messung des Zeemaneffektes für die Zinklinien im Blau*. Die Unters. dieser drei Linien (4810,71; 4722,26; 4680,33) ergibt folgende Resultate: Der Abstand zwischen zwei magnetischen Komponenten ändert sich proportional mit der Intensität des Feldes. Die von RUNGE und PASCHEN gefundenen Beziehungen werden bestätigt. Die LORENTZsche Theorie ergibt für das untersuchte Triplet $c/m = 3,54 \times 10^9$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 130—31. [21/1.*.]

BRILL.

H. Stanley Allen, *Die photoelektrische Ermüdung von Zink*. Bekanntlich nimmt die Fähigkeit eines Metalles, unter dem Einflusse von ultravioletem Licht Elektronen auszusenden, mit der Zeit ab. Der Vf. untersucht diese „photoelektrische Ermüdung“ am Zink, und zwar mit polierten und amalgamierten Platten. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe, der Effekt wurde in der üblichen Weise durch die Entladungsgeschwindigkeit eines Kondensators gemessen. Die Leitfähigkeit nimmt zunächst stark, dann etwas langsamer und linear mit der Zeit ab. Man kann sie durch eine Gleichung von der Form $J = K_1 e^{-\lambda_1 t} + K_2 e^{-\lambda_2 t}$ darstellen; daher kann man annehmen, daß ähnlich wie bei den radioaktiven Umwandlungen zwei aufeinanderfolgende Veränderungen bei der photoelektrischen Ermüdung des Zn eintreten. Welcher Art diese Umwandlungen sind, muß allerdings noch unentschieden gelassen werden. Die längeren Lichtwellen rufen eine Erhöhung des photoelektrischen Effektes hervor. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 483—93. 2/2. 1907. [15/11*. 1906].)

SACKUR.

G. Gin, *Über ein neues Mangansilicid*. Das neue Mangansilicid, Si₂Mn₃, wurde durch Reduktion von Rhodonit im elektrischen Ofen gewonnen. Es bildet schöne, prismatische Krystalle, deren Glanz an poliertes Ni erinnert, F. 1250—1300°, D¹⁵. 6,05, ritzt Glas, aber nicht Korund, sehr brüchig. Chlor greift das Silicid bei Rotglut unter Glüherscheinungen an, O bewirkt erst bei 500° das Auftreten von Regenbogenfarben auf der Oberfläche der Krystalle, W. oxydiert erst bei lebhafter Rotglut und auch dann nur oberflächlich. Gasförmige Halogenwasserstoffsäuren greifen das Silicid leicht an, HNO₃, Königswasser und wss. HCl reagieren in der Hitze, HF in der Kälte auf das Silicid, dagegen ist H₂SO₄ völlig wirkungslos. Schm. Alkalien und Alkalicarbonate greifen das Silicid sehr lebhaft an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1229—30. [31/12*. 1906].)

DÜSTERBEHN.

Harry C. Jones und Horace S. Uhler, *Die Absorptionsspektren einiger Salze in wässrigen Lösungen und ihre Beeinflussung durch die Gegenwart anderer Salze*

mit großem Hydratationsvermögen. (17. Mitteilung.) JONES hatte schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß die Lsgg. von Cu- und Co-Salzen beim Zusatz stark hydratisierter Salze, z. B. CaCl_2 , ihre Farbe in der Richtung des wasserfreien Salzes verschieben (Amer. Chem. J. 34. 291; C. 1905. II. 1617). Die vorliegende Abhandlung bringt die quantitative Unters. dieses Vorganges für Lsgg. von Kobaltchlorid, Kupferchlorid und Kupferbromid bei Zusatz von CaCl_2 , CaBr_2 und AlCl_3 . Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrographen photographiert u. sind der Abhandlung beigegeben. Die Versuchsanordnung wird eingehend beschrieben u. muß im Original nachgelesen werden. Einige Versuchsreihen wurden mit dem Spektroskop und direkter Ablesung ausgeführt. Ferner wurden die Gefrierpunktniedrigungen und Leitfähigkeiten der benutzten Lsgg. bestimmt. Die Resultate werden in einer späteren Abhandlung zusammengefaßt werden. (Amer. Chem. J. 37. 126—95. Febr.)

SACKUR.

Howard L. Bronson, *Der Einfluß der Temperatur auf die Aktivität des Radiums und seiner Zerfallsprodukte*. CURIE u. DANNE, sowie MAKOWER haben gefunden, daß die Aktivität des Radium C abnimmt, wenn es auf über 1000° erhitzt worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 748; C. 1904. I. 1125. Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 241; C. 1906. I. 1136.) Der Vf. hat dagegen darauf hingewiesen, daß dies durch die Verflüchtigung von Ra B erklärt werden kann. (Philos. Mag. [6] 11. 143; C. 1906. I. 523.) Zur weiteren Prüfung dieser wichtigen Frage sollte die Aktivität während der Erhitzung gemessen werden. Hierzu wurde etwas RaBr_2 in ein Quarzröhrchen eingeschlossen und in einem kleinen elektrischen Wärmestandssofen auf 1600° erhitzt. Über dem Ofen, aber durch Asbest gegen Wärmestrahlung möglichst geschützt, befand sich das Elektroskop. Dieses konnte daher nur durch die durchdringenden γ -Strahlen getroffen werden. Es ergab sich, daß die Aktivität des Röhrchens völlig unabhängig von seiner Temperatur war, u. dasselbe wurde in fl. Luft gefunden. Es ist also als sicher zu betrachten, daß die Zerfallsgeschwindigkeiten der radioaktiven Elemente nicht merklich von der Temperatur abhängen. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 494—500. 2. Febr. [15/11. 1906].)

SACKUR.

G. Baborovský und V. Vojtěch, *Über die photographische Unwirksamkeit des Ammoniumamalgams*. Ammoniumamalgam sendet beim Zerfall positiv geladene Teilchen aus (Z. f. Elektroch. 12. 609; C. 1906. II. 1034), doch besitzt es keine photographische Wirksamkeit. Die Erscheinung ist also nur äußerlich dem Zerfall von radioaktiven Substanzen ähnlich, ohne mit ihm identisch zu sein. (Physikalische Ztschr. 7. 846. 15/11. [20/10.] 1906.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Edward C. Franklin, *Über Quecksilberstickstoffverbindungen*. Über die Quecksilberstickstoffverb. bestehen eine größere Zahl von Theorien. Sehr verbreitet ist die RAMMELBERGS und PESCHs, die alle diese Verb. von NH_4 -Verb. ableiten, in denen H_2 durch Hg ersetzt ist. Andere Anschauungen beruhen auf derselben Basis. Vf. sucht zu zeigen, daß viele dieser Stoffe Verb. sind, die sich zum NH_3 verhalten wie gewöhnliche basische Salze zu W., sie sind „ammonobasische“ Salze, daß andere gleichzeitig durch NH_3 und H_2O „ammonobasisch-hydrobasische“ Salze sind, während noch andere einfach Hg -Salze mit Krystallammoniak darstellen.

Das NH_3 -System von Säuren, Basen und Salzen. KRAUS und der Vf. haben früher auf das dem W. in vieler Hinsicht ähnliche Verhalten des verflüchtigten NH_3 verwiesen (vgl. z. B. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 191; C. 1905. I. 1126). FRANKLIN und STAFFORD (Amer. Chem. J. 28. 83; C. 1902. II. 787) zeigten, daß die Säureamide u. Metallamide, die sich vom NH_3 ableiten lassen, wie gewöhnliche

Basen und SS. vom W. sich auch im fl. NH_3 verhalten wie gewöhnliche Basen u. SS. zu W. Später zeigte Vf., daß NH_3 auf gewisse Metallsalze in analoger Weise reagiert, wie die hydrolytische Wrkg. des W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 820; C. 1905. II. 603). Die entstandenen Salze wurden ammonobasisch genannt. Z. B. bildet sich $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, wenn HgCl_2 mit fl. NH_3 behandelt wird. Die meisten derartigen Verbb. können nur in diesen Lösungsmitteln gebildet werden, da anwesendes W. hydrolysierend wirkt. In wss. NH_3 -Lsgg. entstehen ammonobasisch-hydrobasische Salze.

Das schmelzbare weiße Präzipitat ist $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (NH_3 als Krystallisationsstoff analog Krystallwasser), das unschmelzbare Präzipitat ist ammonobasisches Quecksilberchlorid, $\text{NH}_2\text{Hg}\cdot\text{Cl}$, und das Chlorid von MILLONS Base ist ein gemischtes hydro-ammonobasisches Chlorid, $\text{HO}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$. Diese Formulierungen sind im Einklang mit den Anschauungen KANES. Die Richtigkeit der Formel für das unschmelzbare Präzipitat ist von HOFMANN, MARBURG u. FÜRTH wahrscheinlich gemacht. Das schmelzbare Präzipitat entsteht durch Einw. von fl. NH_3 ; wird dieses im Überschuß angewandt, dann tritt „Ammonolyse“ ein, und es bildet sich unschmelzbares Präzipitat, dessen Menge durch Zusatz eines Alkaliamids vermehrt werden kann. Umgekehrt kann das unschmelzbare durch Zusatz von NH_4Cl zu fl. NH_3 in schmelzbares verwandelt werden. Dieses geht durch W. über in unschmelzbares und nach langem Waschen durch Hydrolyse in das Chlorid von MILLONS Base. Durch Digestion mit NH_4Cl kann die Umwandlung in umgekehrter Richtung bewirkt werden nach den Gleichungen:



Die Umwandlung ist daher sehr ähnlich der B. von gewöhnlichen basischen Salzen durch die Wrkg. von W. auf n. Salze u. der Rückverwandlung des ersteren in letzteres durch S. Bisher hat Vf. festgestellt, daß $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und NH_2HgCl im Gleichgewicht sind mit einer 0,49-n. wss. Lsg. von NH_4Cl . Im übrigen ist das unschmelzbare weiße Präzipitat u. MILLONS Base im allgemeinen ebenso unl. und amorph wie gewöhnliche basische Salze.

Für MILLONS Base und ihre Dehydratationsprodd. leitet Vf. folgende Übergangsreihe ab:



Die Durchsicht der Quecksilberderivate mit substituiertem NH_3 führte den Vf. zu der von HOFMANN und MARBURG im wesentlichen gegebenen Anschauung, daß diese auch ihren Eigenschaften u. ihrer Herstellungsweise nach mit der oben ausinandergesetzten Theorie im Einklang sind. So sind die Äthylaminverbb. entsprechend zu formulieren als $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$ u. $\text{HO}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$. Die Verbb. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{Hg})_2\text{SO}_4$ u. das Acetat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, sind besonders interessant aus dem Grunde, weil sie Analoga der unschmelzbaren Präzipitate, aber Salze der Sauerstoffsäuren sind. Für andere Hg-Derivate organ. Stickstoffbasen läßt sich die gleiche Formulierung durchführen u. begründen. Ebenso ist sie auf Phosphor- und Arsen-Quecksilberverbb. anwendbar.

In dem anschließenden Teil der Arbeit unternimmt Vf., die in der Literatur beschriebenen Hg-Verbb. gemäß den vorstehenden Ausführungen zu gruppieren u. zu zeigen, daß sie ohne Ausnahme gemäß ihrer B. und ihrer Eigenschaften in das folgende Klassifikationsschema passen.

I. Ammonobasen u. gemischte Hydro-Ammonobasen. II. Quecksilbersalze mit Krystallisations- NH_3 und mit NH_3 und H_2O als Krystallisationsbestandteile.

III. Ammonobasische Hg-Salze (ammonobasische Halogensalze, ammonohydrobasische Salze und ammonobasische Ammonosalze. IV. Gemischte ammonohydrobasische Quecksilbersalze.

Der Inhalt dieses Teiles der Arbeit läßt sich im Referat nicht wiedergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 35—66. Januar 1907. [23/11. 1906.] Stanford University. California.) MEUSSER.

Em. Vigouroux, *Über eine bestimmte Verbindung von Kupfer und Silicium.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1237—40. 20/12. 1906. — C. 1906. I. 439.)

DÜSTERBEHN.

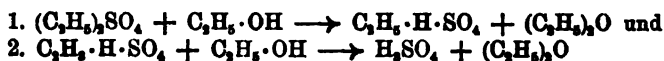
Henri Moissan und Tosio Watanabe, *Über die Destillation der Silber-Kupfer-, Silber-Zinn- und Silber-Blei-Legierungen.* (Vergl. MOISSAN und O'FARRELLY, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1659; C. 1904. II. 477). Silber-Kupfer-Legierung: Zur Dest. wurde eine Legierung aus nahezu gleichen Teilen Ag und Cu benutzt und ein Strom von 110 Volt und 500 Amp. verwendet. Die Dest. begann nach 35 Sekunden; in den ersten 3 Minuten blieb der Ag-Gehalt des Rückstandes ziemlich der gleiche, um sich nach der 6. Minute beträchtlich zu vermindern. Je länger die Dest. dauerte, um so mehr reicherte sich der Rückstand an Cu an. Nach 15 Minuten langem Erhitzen hinterließ eine Legierung aus 3,62% Ag und 95,22% Cu. — Silber-Zinn-Legierung: Die Dest. einer Legierung aus 36,98% Ag u. 64,04% Sn begann 10 Sekunden nach dem Schmelzen. Nach 10 Min. langem Erhitzen bestand der Rückstand aus 2,93% Ag u. 93,65% Sn. — Silber-Blei-Legierung: Eine Legierung aus 46,24% Ag u. 52,95% Pb hinterließ nach 2 1/2 Minuten langem Erhitzen einen aus 96,81% Ag bestehenden Rückstand. — In bezug auf ihren Kp. bilden die genannten Metalle folgende Reihe: Pb, Ag, Cu, Sn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 16—19. [7/1*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

D. E. Tsakalotos, *Über den Schmelzpunkt der dem Methan homologen Kohlenwasserstoffe.* Konstruiert man aus der Anzahl der C-Atome des Mol. und dem F. des KW-stoffes eine Kurve, so bildet dieselbe von C_6H_{14} bis $C_{18}H_{38}$ eine Zickzacklinie und zeigt erst von dort ab bis zu $C_{60}H_{122}$ Regelmäßigkeit. In diesem letzten Teil der Kurve, C_{16} — C_{60} , lassen sich die FF. der Methanhomologen nach folgender empirischen Formel berechnen: $\Delta_n = \frac{85 - 0,01882(n-1)^2}{(n-1)}$. Δ_n bedeutet die Differenz zwischen dem F. eines KW-stoffes dieser Reihe und demjenigen seines nächsthöheren Homologen, n die Anzahl C-Atome des KW-stoffes. Berechnet wurden auf diese Weise die absoluten FF. der KW-stoffe C_6H_{14} — $C_{24}H_{50}$, $C_{17}H_{34}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{23}H_{46}$, $C_{25}H_{50}$, $C_{29}H_{58}$ u. $C_{60}H_{122}$. Mit einer Ausnahme — $C_{25}H_{50}$ — stimmen die berechneten mit den von KRAFFT, bzw. HELL u. HAGELE experimentell gefundenen Werten sehr gut überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1235—36. [31/12*. 1906].)

DÜSTERBEHN.

B. Kremann, *Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten durch absoluten Alkohol.* Von den beiden Rkk. in absol. A.:



verläuft die erste bei 57° ca. 10000 mal so rasch als die zweite. Man kann die Rk. titrimetrisch verfolgen; sie ist bei Überschuß von A. monomolekular. Der Vf. studiert die B. von reinen und gemischten Äthern, indem er Dimethylsulfat und

Diäthylsulfat mit Methylalkohol, A. und Propylalkohol reagieren läßt. Die Geschwindigkeiten nehmen mit steigendem Mol.-Gew. der reagierenden Substanzen ab ($k \times 10^6$ für Dimethylsulfat-Methylalkohol 10,9, für Diäthylsulfat-Propylalkohol 1,9; beides bei 55°). Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10° ist bei Dimethylsulfat-Methylalkohol 3,0, bei Diäthylsulfat-A. 2,1. H_2SO_4 bildet sich bei allen Vers. in gerade noch nachweisbarer Menge. Die Zahlen der Tabellen zeigen eine vorzügliche Konstanz. (Monatshefte f. Chemie 27. 1265—73. 31/12. [16/11.*] 1906. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. M. Jaeger, *Einige Bemerkungen über die Phytosterylacetatreaktion von Bömer, als Mittel zum Nachweis der Verfälschung von tierischen mit Pflanzensfetten*. Die Phytosterylacetatrk. ist von BÖMER (Z. f. Untern. Nahr.-Genußm. 1. 21. 81; 4. 865. 1070) ausgearbeitet worden, bevor von WINDAUS, S. 329, gefunden worden ist, daß das Calabarfettphytosterin in ein bei 136° schm. α -Phytosterin u. ein bei 170° schm. β -Phytosterin zu spalten ist. BÖMER hat den F. von Gemischen von Cholesteryl- und Phytosterylacetat bestimmt und aus dem Grad der Erhöhung, den der F. des reinen Cholesterylacetats, 113,6°, erfahren hat, auf den Gehalt an Phytosterylacetat geschlossen. Zunächst war aber auch der Weg, auf dem er zu dem ihm als Norm dienenden Mischkrystallen kam, nicht einwandfrei, weil er wohl bestimmte Mengen beider Acetate in alkoh. Lag. hatte, aber keineswegs sicher sein konnte, daß ihr Verhältnis auch in den aus der Lag. entstehenden Krystallen dasselbe war. In der Tat hatte Vf. gefunden, daß der Gehalt an Phytosterylacetat in recht weiten Grenzen schwankte, je nachdem man die erste, zweite oder dritte Krystallfraktion untersuchte.

Selbst wenn man diesen Fehler aber auch umging, war an keine Verwendung der FF. für quantitative Bestat., ja nicht einmal für Schätzungen, zu denken, wie aus einer Betrachtung der wahren F.-Kurven sowohl für α - u. β -Phytosterylacetat, als auch für Calabarphytosterylacetat hervorging. Alle drei Linien, also auch die ternäre Schmelzlinie von Cholesterylacetat mit Gemengen des α - u. β -Phytosterylesters aus Calabarfett, weichen sehr stark von der Verbindungsgeraden der Endschmelzpunkte ab und lassen keine Berechnung zu, die Schmelzkurve des α -Phytosterylacetats zeigt aber sogar ein deutliches Maximum, so daß also zwei sehr verschieden zusammengesetzte Gemische denselben F. haben können. Daß auch nach der qualitativen Seite der BÖMERschen Methode keine strenge Beweiskraft zukommt, glaubt Vf. deshalb sagen zu dürfen, weil es sehr leicht möglich erscheint, daß unter den Phytosterinen der Pflanzen auch solche sind, deren Acetate entweder allein oder in ternären und quaternären Gemischen eine F.-Kurve mit einem Minimum liefern. Schließlich aber können sogar tierische Cholesterine ähnliche F.-Änderungen verursachen wie die Phytosterine.

Gelegentlich teilt Vf. mit, daß er die Fettsäureester vom Formiat bis Caprinat, bezw. Isovalerat sowohl des α -, als auch des β -Cholesterins dargestellt hat, u. verweist auf eine spätere Veröffentlichung. (Chemisch Weekblad 4. 1—10. 5/1. 1907. [14/12. 1906.] Zaandam.) LEMBACH.

C. L. Reimer, *Über das Vorkommen von Dierucin im Rüßöl*. In der Diskussion zwischen MARCUSSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3466; C. 1906. II. 1813) und LEWKOWITSCH (S. 330) über die Theorie der Verseifung war auf das vom Vf. und WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3320) aufgefundene V. von Dierucin im Rüßöl Bezug genommen worden, und zwar auf Grund einer Angabe von STOHMANN und KERL (Muspratt 1891. [3] 650), nach welcher das Dierucin nur in dem mittels H_2SO_4 raffinierten, nicht aber im rohen Öle vorkommen soll. Demgegenüber stellt Vf. fest, daß gerade das Gegenteil der Fall ist.

Bestiglich des Ursprunges des Dierucins mußten Vf. und WILL seinerzeit unentschieden lassen, ob es bereits im Raps und frischen Rapsöle enthalten oder erst beim Lagern des Öles aus Trierucin und W. unter B. freier Erucasäure entstanden war. Da dieses V. des Dierucins nur sporadisch ist, so vermutet Vf., daß sich das Öl, wenn die Rapssaat naß verladen wird und dadurch bei längerem Transport und warmer Witterung in Gärung gerät, infolge der damit verbundenen, oft sehr starken Temperaturerhöhung mit dem W. in Diglyceride und Säuren umsetzen könne, eventuell unter Mitwrg. von Enzymen.

Vf. fordert die Fachgenossen zur experimentellen Unters. dieser Frage auf und weist auf den einschlagenden Weg hin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 256—57. 26/1. 1907. [20/12. 1906.] Bergwerk Jessenitz i. Meckl.) HAHN.

Ottorino Carletti, *Über ein Kriterium der Reinheit von Mannit*. Mannitlagg. geben im Gegensatz zu denen anderer Kohlehydrate bei energischer Behandlung mit konz. H_2SO_4 kein Furfurol, was zu ihrer Prüfung auf Reinheit dienen kann. Furfurol läßt sich ja bekanntlich leicht durch verschiedene phenolartige Verbb. nachweisen. Man führt die Rk. so aus, daß man zu 2—3 ccm konz. H_2SO_4 5 Tropfen der alkoh. 5%ig. Phenollsg. und dann, möglichst ohne daß sich die Fll. mischen, die Lsg. von 10 cg Mannit in 5 ccm destilliertem W. fügt. Bei Ggw. auch nur geringer Mengen von Saccharose, Glucose etc. in Mannit tritt an der Berührungsstelle der Fll. ein gefärbter Ring, mit α -Naphthol z. B. ein blauvioletter, mit Thymol oder Menthol ein rosafarbener, auf. (Boll. Chim. Farm. 46. 5—6. Januar.) ROTH-Cöthen.

Prafulla Chandra Ray und Pafichanan Neogi, *Über die Einwirkung der Alkylsulfate auf die Nitrite der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle*. (J. Chem. Soc. London 89. 1900—5. Dez. 1906. Calcutta. Presidency College. — C. 1907. I. 235.) POSNER.

C. Pomeranz, *Über Allylcyanid und Allylsenföl*. (Aus der Lieben-Festschrift, S. 551—59. [1906.]) Daß das Allylcyanid in der Tat als Crotonitril, $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CN$, aufgefaßt werden muß, ist erwiesen. Vf. sucht nach einer Aufklärung für die B. des Nitrils aus Allylbromid und KCN im Bombenrohr während 6 Stunden bei 110° . Es zeigt sich, daß die Rk. erst eintritt, wenn etwas W. zugegen ist, welches das KCN hydrolytisch spaltet u. damit Anlaß zu folgendem Reaktionsverlauf gibt:



Für die Richtigkeit dieses Reaktionsschemas spricht auch der Umstand, daß das aus Propylenbromid u. KCN dargestellte Propylencyanid, $CH_2 \cdot CHCN \cdot CH_2CN$, Fraktion Kp. $250-253^\circ$, beim Schütteln mit verd. Lauge Blausäure abspaltet. Bei der Verseifung des Crotonitrils durch mehrtägiges Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad entsteht Isocrotonsäure, die sich 10 Stunden auf 160° erhitzt, in Crotonsäure, F. $70-71^\circ$, umlagert.

Beim Oxydieren von 10 g künstlichem Senföl mit 80 g Na-Chromat u. der entsprechenden Menge H_2SO_4 hat Vf. Essigsäure erhalten u. schließt daraus auf einen Gehalt des synthetischen Allylsenföles an Propenylisothiocyanat, dessen Menge im Rohprod. vermutlich gar nicht gering ist. (Pharm. Post 40. 25—26. 13/1.; LIEBIGS Ann. 351. 354—62. 22/2. 1907. [15/6. 1906.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Tschelinzew, *Untersuchung über den Einfluß der Radikale auf den Charakter der komplementären Valenzen des Sauerstoffs*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39.

773; C. 1906. I. 998). Vf. dehnte die von BAEYER und VILLIGER aufgestellte Hypothese von der Existenz komplementärer Sauerstoffvalenzen auf die *Diätherverbb. der Organomagnesiumderivate* aus und bestimmte dementsprechend den thermischen Effekt, welcher bei der Vereinigung von 1 und 2 Mol. eines Äthers mit C_2H_5MgJ in Benzollsg. eintritt:

Formel der Äther	$RMgJ \overset{q}{=} R_2O$	$RMgJ \overset{q'}{=} R_2O + R_2O$	$Q \overset{=}{=} q + q'$	Q direkt gefunden
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	6,63	6,16	12,79	12,60
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	6,15	5,93	12,08	12,12
$i-C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$	5,84	5,37	11,21	11,40
$i-C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$	6,17	5,47	11,64	11,73
$i-C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_{11}$	5,91	4,54	10,45	10,31
$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$	—	—	—	—
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	—	—	—	—

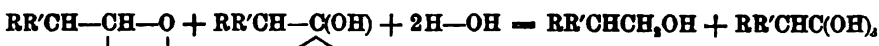
Der Ersatz des einen Radikals durch ein anderes beeinflusst bei den aliphatischen Äthern den Charakter der komplementären Sauerstoffvalenzen demnach nur unbedeutend; immerhin hat die Einführung einer Isoamylgruppe eine etwas geringere Wärmeentw. im Gefolge. Andererseits ist der thermische Effekt des Eintrittes einer Phenylgruppe nahezu gleich Null. — Die komplementären Stickstoffvalenzen zeigen ein ähnliches Verhalten bezüglich der sich beim Zusatz einiger Säuren zu tertiären Aminen entwickelnden Wärmemengen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1237 bis 1239. [31/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

A. F. McLeod, *Über Aldol, Pentaerythrose und die Einwirkung von Kupferacetat auf die Hexosen*. Nach den Darlegungen NEFS (LIEBIGS Ann. 298. 219; C. 98. I. 184) sind die Rkk. der Aldehyde bei Ggw. von Alkalien als Olefin- und Alkylidenkondensationen anzusehen. Eine wss. Lsg. eines Aldehyds enthält die folgenden Substanzen in dynamischem Gleichgewicht:

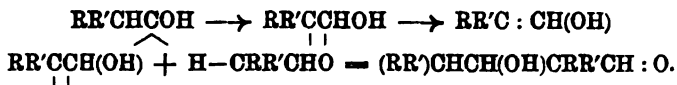


Während ein Aldehyd in wss. Lsg. bei Temperaturen zwischen 20 und 100° keine Kondensationsprodd. gibt, bewirkt die Ggw. oft äußerst kleiner Mengen Alkali oder alkal. Salze, daß schon in der Kälte Kondensationsrkk. eintreten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Ggw. von Alkali der Aldehyd relativ stärker in Oxyalkyliden dissoziiert wird. Sobald die Konzentration des Oxyalkylidens eine gewisse Größe erreicht hat, können zwei Rkk. eintreten:

I. W. oder vorhandenes Alkali wird durch die Oxyalkylidenmoleküle zersetzt entsprechend der Gleichung:

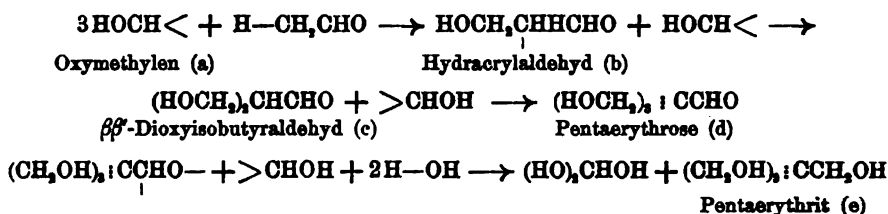


II. Das Oxyalkyliden geht durch intramolekulare Addition in ein Olefinderivat über, das sich mit unverändertem Aldehyd vereinigt:



Bei Unters. der Einw. von kautischen Alkalien u. Alkalicarbonaten auf Acetaldehyd fand Vf., daß keine merkliche Kondensation zu Aldol oder Crotonaldehyd

erfolgt, wenn die Konz. des Alkalis bei den Hydroxyden des Natriums u. Calciums weniger als 0,1% beträgt. Die minimalen Alkalikonss., bei denen eine Umwandlung nach Gleichung II., d. h. eine Benzoin- oder Aldolkondensation erfolgt, sind bei den verschiedenen Aldehyden verschieden. Werden Gemische wss. Lsgg. von Acet- u. Formaldehyd mit so viel KOH oder NaOH behandelt, daß die Konz. unter 0,1% bleibt, so wird keine Spur Aldol oder Crotonaldehyd gebildet. Formaldehyd dagegen ist bedeutend empfindlicher gegen Alkali als Acetaldehyd u. enthält unter diesen Bedingungen eine genügend große Menge Oxymethylenmoleküle, um mit dem Acetaldehyd ein gemischtes Aldol zu geben. TOLLENS (LIEBIGS Ann. 335. 316; C. 91. II. 651) hat gezeigt, daß aus wss. Lsgg. von Acetaldehyd und Formaldehyd (4 Mol.) bei Ggw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Pentaerythrit*, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, erhalten werden kann. Nach der NEF'schen Theorie muß diese Rk. die folgenden 5 Stadien durchlaufen:



Vf. hat versucht, den experimentellen Nachweis zu erbringen, daß die Rk. tatsächlich in dieser Weise verläuft. Von vornherein war anzunehmen, daß die intermediäre B. von Hydracrylaldehyd (b) oder auch β,β -Dioxyisobutyraldehyd (c) sich nicht direkt würde nachweisen lassen, weil bei diesen Produkten an das die CHO-Gruppe tragende C-Atom gebundener H relativ stärker vom O dissoziiert sein muß, als ein entsprechendes H-Atom beim Acetaldehyd, u. daß deshalb diese Substanzen sofort weitere Oxymethylenmoleküle absorbieren und Pentaerythrose geben müssen. Tatsächlich konnte Vf. große Mengen Pentaerythrose bei der Rk. erhalten, auch gelang es, relativ große Mengen β,β -Dioxyisobutyraldehyd in dem Rohmaterial nachzuweisen. Daß die Rk. auch das Stadium b durchläuft, ergibt sich daraus, daß aus Gemischen von Hydracrylaldehyd (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 335. 191; C. 1904. II. 1199) u. Formaldehyd (2 Mol.) in fast quantitativer Ausbeute rohe Pentaerythrose erhalten werden konnte.

Im experimentellen Teil beschreibt Vf. die Darst. von Acetaldehyd u. dessen Verhalten gegen verd. Alkalien, die Darst. von Aldol u. Crotonaldehyd und deren Verhalten gegen W., verd. Alkalien, Säuren etc., das Verhalten von Acrolein u. Hydracrylaldehyd gegen Alkalien, sowie die Darst. von Pentaerythrose aus Gemischen von Formaldehyd und Acet-, bzw. Hydracrylaldehyd. Ein weiterer Abschnitt enthält die Resultate einer quantitativen Studie der bei Einw. von wss. Kupferacetatlg. auf Hexosen (d-Glucose, Lävulose, d-Galaktose) entstehenden Oxydationsprodd. (Ameisen-, Oxal-, Glykolsäure). Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Chem. J. 37. 20—51. Jan. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

Bruno Kissler und Alexander Pollak, *Über ein Kondensationsprodukt des Äthoxyacetaldehyds mit Acetaldehyd*. (Vgl. KLÜGER, Monatshefte f. Chemie 26. 879; C. 1905. II. 611.) Äthoxyacetaldehyd u. Acetaldehyd kondensieren sich zu Äthoxyacetal, dessen Konstitution aus seinem Verhalten bei Oxydation, Reduktion und Entwässerung folgt. — Zur Darst. von Äthoxyacetaldehyd setzt man Chloracetal mit A.-durchtränktem Natriumäthylat durch 36-stündiges Erhitzen auf 150° im Druck-

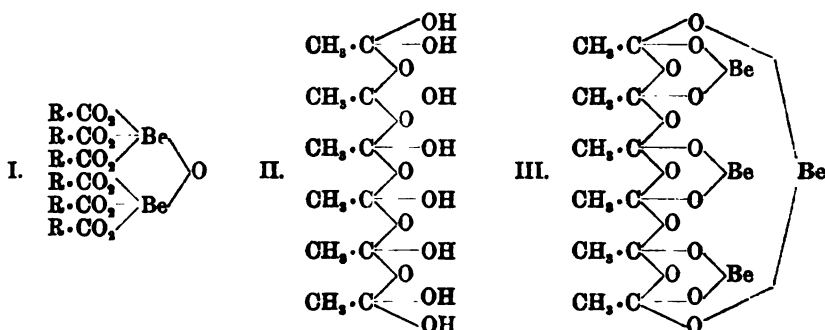
gefaß zu *Äthoxyacetal* um und spaltet dieses durch Erhitzen mit sehr verd. H_2SO_4 . Die mit BaCO_3 von der H_2SO_4 befreite wss. Lag. gibt mit entwässertem K_2CO_3 *Äthoxyacetal* $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$; gelbliches, sehr zähfl. Öl, Kp. 122–125°; l. in A., Ä., Bzl., CS_2 , wl. in W. — Bei der Oxydation des Aldols mit überschüssiger KMnO_4 in alkal. Lag. entsteht *Äthoxyessigsäure* u. Oxalsäure, mit der berechneten Menge KMnO_4 in neutraler Lag. γ -*Äthoxy- β -oxybuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4$; $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$, weiße Krystalle. — Durch Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat auf 120–130° erhält man γ -*Äthoxy- α -crotonaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$; wasserhelle Fl., Kp. 157°; addiert 2 Atome Br. — Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in wss. Suspension entsteht 4-*Äthoxy-1,3-butylglykol* (1,3,4-*Butylglycerin-4-äthyläther*), $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$; schwach gelbes Öl, Kp. 210°. (Monatshefte f. Chemie 27. 1129–40. 30/11. [12/7.*] 1906. Wien. Chem. Univ.-Lab. von LIEBEN.) BLOCH.

Hans Busch und Klara Goldenthal, *Über die Darstellung eines ungesättigten Aldehyds aus dem Formisobutyryracetal und Versuch einer Kondensation des Formisobutyryracetalaldols mit Formaldehyd*. (Vgl. SCHACHNER, Monatshefte f. Chemie 26. 1; C. 1905. I. 510; WEIS, Monatshefte f. Chemie 25. 1065; C. 1904. II. 1599.) Beim Erhitzen von Formisobutyryracetal mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erfolgt zum Teil Acetylierung, zum Teil Wasserabspaltung; die Isolierung des gesuchten Aldehyds gelang nicht. Durch eintägiges Erhitzen von 3 g Aldol mit 10 g K_2CO_3 auf 110–115° in einer CO_2 -Atmosphäre entsteht ebenfalls kein Aldehyd, sondern die entsprechende ungesättigte Säure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3$; schwach gelbe Krystalle, F. 104–105°; addiert 2 Atome Br. $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$, weiße Krystalle. — Den Aldehyd $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ erhält man durch Erhitzen derselben Mengen Aldol und K_2CO_3 im Rohr auf 110°; feine, gelblichweiße Nadeln, F. 49–50°; sublimiert bei 15 mm und 65°; addiert Br und oxydiert sich an der Luft zur obigen S. — Bei der Kondensation des Formisobutyryracetalaldols mit Formaldehyd durch K_2CO_3 -Lsg. erhält man kein Aldol, sondern das Glykol $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3 = (\text{CH}_2)_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$ (JUST, Monatshefte f. Chemie 17. 76; C. 98. I. 896). (Monatshefte f. Chemie 27. 1167–68. 30/11. [15/6.*] 1906. Wien. Lab. für chem. Technologie organ. Stoffe der Techn. Hochschule.) BLOCH.

L. Tschugajew, *Über eine neue Synthese der α -Diketone*. (Vorläufige Mitt.) Das von V. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2791; C. 98. I. 92) dargestellte Vinylidenoxanilid reagiert mit 2 Mol. magnesiumorganischer Verbb. unter B. von Rk.-Prodd., welche bei der Zers. mit eiskaltem, mit H_2SO_4 angesäuertem W. α -Diketone liefern. So erzeugt CH_3MgJ Diacetyl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ Dipropionyl. Bei der Identifizierung des letzteren wurde das bisher unbekannte Nickeldiäthylglyoximin in orangeroten Nadeln erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 186–87. 26/1. 1907. [20/12. 1906.] Moskau. Chem. Lab. der K. Techn. Hochschule.) FRANZ.

B. Glassmann, *Über die Konstitution der fettsauren Salze des Berylliums und zur Wertigkeit des letzteren*. Für die durch Einw. von Ameisen-, Essig-, Propionsäure etc. auf Berylliumhydrat erhaltenen Verbb. $\text{Be}_2\text{Ac}_2\text{O}$ stellte TANATAR (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 82; C. 1904. I. 1192) die Konstitutionsformel I. auf, indem er sie als basische Salze betrachtete, und wonach Be vierwertig wäre und das At.-Gew. 18,2 besäße. Aus verschiedenen, einzeln aufgeführten Gründen ist jedoch diese Konstitutionsformel zu verwerfen. Vf. faßt vielmehr die Verbb. als Salze kondensierter Orthofettsäuren auf, wozu schon die polymere Beschaffenheit der freien Fettsäuren (wie z. B. der Essigsäure) hinleitet. So entsteht aus 6 Mol. Orthoessigsäure unter Austritt von 5 Mol. W. die achtbasische S. der Formel II., deren Salze neutral sind. Die Struktur der Salze entspricht völlig ihren chemischen

und physikalischen Eigenschaften, und aus der Struktur des Be-Salzes (Formel III.)



ergibt sich, daß das Be zweiwertig ist und das nach dem periodischen System sich ergebende At.-Gew. 9,1 besitzt. (Chem.-Ztg. 31. 8—9. 2/1. Odessa.) HAHN.

Louis Henry, Über das Buttersäurelacton und das unsymmetrische Dimethylbernsteinsäureglykol. (Vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 489; C. 1904. I. 804). Buttersäurelacton reagiert auf eine äth. Methylmagnesiumjodidlsg. unter B. von unsymm. Dimethylbernsteinsäureglykol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, farblose, dickliche, nahezu geruchlose Fl. von süßlich bitterem Geschmack, $K_{\text{ps.}} 158^\circ$, $K_{\text{p. 776.}} 222^\circ$, ll. in W., l. in Ä., Aceton, Chlf. u. w. Bzl., unl. oder fast unl. in PAe., wird aus seiner wss. Lsg. durch K_2CO_3 ausgesalzen. Acetylchlorid bildet mit diesem Glykol das Chloracetin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$, farblose, bewegliche, unangenehm riechende Fl., $K_{\text{p. 780.}} 132^\circ$, $K_{\text{p. 787.}} 190^\circ$ unter HCl-Entw. Bei der Einw. von rauchender HCl auf das Glykol entsteht an Stelle des erwarteten Monochlorhydrins : $\text{CCl}-$ das unsymm. Dimethyltetramethylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}$, farblose, sehr bewegliche Fl., $K_{\text{p. 788.}} 95^\circ$, leichter als W., unl. in W.

Ein mit dem erwarteten isomeres Monochlorhydrin von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ erhält man aus γ -Chlorbuttersäureäthylester u. CH_3MgBr : Fl., die sich unter dem Einfluß der Hitze oder von K_2CO_3 in das unsymm. Dimethyltetramethylenoxyd, vor allem aber in die ungesättigte Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Fl., $K_{\text{p.}} 135^\circ$, zers. Durch rauchende HCl oder Acetylchlorid wird das Monochlorhydrin in das Dichlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Fl., $K_{\text{p.}} 179-180^\circ$, verdickt sich bei -80° noch nicht, verwandelt. — Beim Erhitzen mit 15% ig. H_2SO_4 geht das eingangs genannte Dimethylbernsteinsäureglykol ebenfalls in das unsymm. Dimethyltetramethylenoxyd über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1221—25. [31/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew, Über relative Beständigkeit einiger Metallaminverbindungen. VII. Mitteilung über Komplexverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1899; C. 1905. II. 1390 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1479; C. 1904. I. 1330.) Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß die Fähigkeit des Komplexes $(\text{Su})_2\text{Cu}$ (Su = Succinimid), mit aliphatischen Aminen Verbb. einzugehen, durch konstitutive Einflüsse geregelt wird. Die Verb.-Fähigkeit ist bei den primären Aminen fast wie beim NH_3 , bei den sekundären schwächer, bei tertiären kaum bemerkbar. Vf. untersuchte zunächst qualitativ, inwieweit obige Regelmäßigkeit zu verallgemeinern ist, und fand, daß sämtliche Stoffe sich verhalten, wie es bei den Succinimidkupferverbb. der Fall ist.

Die Amine $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ (n u. iso), $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (n), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}\cdot$

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ (n), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2$, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ gaben zunächst eine grünblaue Fällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, die sich bei weiterem Zusatz des Reagens mit dunkelblauer, für die Cupramminderivate charakteristischer Farbe auflöste. Sekundäre Amine geben eine Fällung, die sich nur in unbedeutendem Maße im Überschuß des Reagens lösen. Aus tertiären Aminen lassen sich keine komplexen Verbb. herstellen.

Silbersalze verhalten sich aliphatischen Aminen gegenüber analog wie die Kupfersalze. Primäre Amine scheiden zunächst das Oxyd ab und lösen es dann zur Komplexverb. auf. — *Camphylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2$, bildet eine krystallinische, in A. l. Doppelverb. — Mit *Succinimid* (= Su)-Silber wurde eine Benzylaminverb., $(\text{Su})\text{AgC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$, dargestellt in perlmutterglänzenden Blättchen. — Bei sekundären und tertiären Aminen ist diese Komplexbildungstendenz in nur sehr abgeschwächtem Maße vorhanden. — Beim Pt sind Verbb. mit primären Aminen durch JÖRGENSEN bereits dargestellt worden. Durch tertiäre Amine wird nur Reduktion des Pt-Salzes erzielt. — Von bekannten Ni-Salzen bildet nur das Succinimid-Ni mit primären Aminen Komplexverb. Es sind aber verhältnismäßig beständige Verbb. der Ni-Salze mit Äthylendiamin bekannt.

Die Fähigkeit der Amine zur Komplexbildung hängt, wie aus diesen u. anderen Beispielen der Literatur hervorgeht, von der Anzahl der unsubstituierten H-Atome am N ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 173—81. 26/1. 1907. [13/11. 1906.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

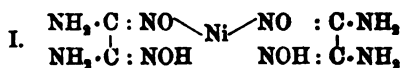
L. Tschugajew und Jac. Surenjans, *Über einige komplexe Verbindungen des Oxalendiamidoxims*. VIII. Mitteilung über Komplexverb. Vor einiger Zeit hat TSCHUGAJEW Metallverb. mit Dioxim, Dioximine, beschrieben (vergl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2962; C. 1906. II. 1618), in denen der Doppelkomplex D_2H_2 in der Rolle einer zweibasischen S. u. zweisäurigen Base figuriert. Andererseits sind Verbb. mit 1,2-Diaminen der aliphatischen Reihe bekannt. Bei diesen Verbb. setzen wir voraus, daß sämtliche NH_2 - oder NOH -Gruppen mit dem Zentralatom des komplexen Moleküls unmittelbar verbunden sind. Die Vff. wollten untersuchen, ob die Fähigkeit zur B. ähnlicher Komplexe auch bei Verbb. erhalten bleibt, die gleichzeitig 2 Amingruppen u. 2 Oximinogruppen in 1,2-Stellung enthalten. Es könnten mit derartigen Verbb. zweierlei Komplexbildungen möglich sein, nämlich mit Amin- oder Oximgruppen. Dieser Fall liegt vor in dem *Oxalendiamidoxim*, $(\text{OH} \cdot \text{N} :)(\text{H}_2\text{N})\text{C} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{N} \cdot \text{OH})$ (= OxH_2), das in der Tat in Ni-Verbb. die ausgesprochene Vermutung bestätigt.

1. 2 Mol. des Dioxims mit 1 Mol. Ni-Salz in wss. Lsg. gaben einen krystallinen Nd. von orangeroter Farbe in der Zus. $\text{Ni}(\text{OxH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die in den üblichen Lösungsmitteln fast unl. ist. Bei 110° verliert sie $2\text{H}_2\text{O}$ und bei 270° verpufft sie. KCN reagiert nach der Gleichung:



2. 1 Mol. NiCl_2 + 3—4 Mol. Oxalendiamidoxim in konz., mit Eg. versetzter Lsg. scheiden über H_2SO_4 bläulichviolette Nadelchen der Zus. $[\text{Ni}_3\text{OxH}_2]\text{Cl}_2$ ab. Die Verb. zers. sich bei 230° unter Verpuffung, löst sich in W. zunächst mit bläulicher Farbe und scheidet dann die zuerst beschriebene orangerote Verb. gemäß der Gleichung: $\text{Ni}(\text{OxH}_2)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OxH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + \text{OxH}_2$ aus.

Die erstbeschriebene Verb. schließt sich in ihren Eigenschaften den typischen Dioximinen an, so daß ihr wahrscheinlich die Konstitution I. zukommt, in der letzteren die der Formel II.:



oder Koordinationsformel



entsprechende Atomgruppierung dreifach vorhanden ist. Außer dem Chlorid wurden noch das Nitrat $[\text{Ni}(\text{OxH})_2](\text{NO}_3)_2$ in Prismen von bläulichvioletter Farbe erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 181—85. 26/1. 1907. [20/12. 1906.] Moskau. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Percy Faraday Frankland und Edward Done, *Der Einfluß verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Äpfelsäureamids*. Vf. untersucht Methylamid, Äthylamid, *n*- und Isopropylamid, Allylamid, *n*- und Isobutylamid, *n*-Heptylamid, Piperidid und Phenylhydrasid der gewöhnlichen *l*-Äpfelsäure u. bestimmt ihr Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Drehung wird stark von Lösungsmitteln beeinflusst. In Pyridinlg. zeigen die Amide der *n*-Reihe praktisch keine Unterschiede in der Molekularrotation vom Methyl- bis zum Heptylderivat. In methylalkoh. Lsg. zeigt sich eine geringe Zunahme des molekularen Drehungsvermögens, in Eg.-Lsg. dagegen eine kleine Abnahme innerhalb des gleichen Intervalls. Das Allylamid zeigt deutlich geringere Drehung als das *n*-Propylamid. Piperidid und Phenylhydrasid haben bedeutend niedrigere Drehungen als irgend eins der aliphatischen Amide und als das Äpfelsäureamid selbst. Die Resultate geben folgende Übersicht:

Äpfelsäuredi-	F.	Pyridin		Methylalkohol		Eisessig	
		<i>p</i>	$[\text{M}]_{\text{D}}^{20}$	<i>p</i>	$[\text{M}]_{\text{D}}^{20}$	<i>p</i>	$[\text{M}]_{\text{D}}^{20}$
Methylamid . . .	99°	4,634	−89,6°	6,250	−109,6°	4,267	−120,9°
		10,080	90,0°	9,982	107,9°	8,185	117,2°
Äthylamid . . .	122°	4,319	90,6°	4,984	110,3°	4,170	116,0°
		10,250	89,1°	9,177	111,8°	7,995	117,2°
<i>n</i> -Propylamid . . .	126°	4,530	90,5°	5,020	114,3°	4,278	115,4°
		7,896	88,8°	11,340	114,7°	9,048	112,6°
Isopropylamid . . .	150–151°	2,548	69,1°	3,803	92,0°	3,710	92,1°
		3,986	69,0°	6,039	90,3°	6,284	92,5°
Allylamid . . .	117,5°	4,639	72,7°	4,804	102,5°	4,492	86,9°
		10,390	74,0°	9,095	103,3°	10,780	87,4°
<i>n</i> -Butylamid . . .	125°	3,776	87,1°	5,633	116,5°	5,455	106,4°
		10,850	86,3°	10,540	112,0°	9,718	104,9°
Isobutylamid . . .	121°	5,394	86,9°	5,316	117,4°	5,492	106,2°
		7,984	89,4°	9,128	118,4°	7,563	105,3°
<i>n</i> -Heptylamid . . .	131°	5,166	88,6°	6,001	116,1°	4,497	103,2°
		11,010	88,8°	—	—	9,334	102,3°
Piperidid . . .	157,5°	0,5981	55,2°	4,975	73,7°	3,575	+38,5°
		—	—	8,845	73,6°	6,531	+40,5°
Phenylhydrasid . . .	214°	5,119	54,1°	—	—	0,735	−129,8°
		7,175	55,0°	—	—	—	—

Experimenteller Teil. *Äpfelsäuredimethylamid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 12 g Diäthylester in 21 g absol. A. beim Einleiten von 6 g Methylamin unter Einkühlung und mehrtägigem Stehenlassen. Prismen oder Platten aus Aceton. F. 99°; all. in W., A., Eg., wl. in Chlf., Bzl., Ä., unl. in PAe. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -56,01^\circ$ ($p = 4,634$ in Pyridin), $-68,50^\circ$ ($p = 6,250$ in Methylalkohol), $-75,54^\circ$ ($p = 4,267$ in Eg.) — *Äpfelsäurediäthylamid*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$, entsteht analog aus 11 g Ester und 7 g Äthylamin in absol. A. Platten oder Nadeln aus Bzl. F. 122°; all. in W., Chlf., A. u.

PAe. $[\alpha]_D^{20} = -48,19^\circ$ ($p = 4,319$ in Pyridin, $-58,69^\circ$ ($p = 4,984$ in Methylalkohol), $-61,70^\circ$ ($p = 4,170$ in Eg.). — *Äpfelsäure-di-n-propylamid*, $C_{10}H_{20}O_4N_2$. Beim Mischen von 12 g Diäthylester mit 8 g n-Propylamin. Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 126° ; all. in W., A., Bzl., unl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = -41,90^\circ$ ($p = 4,530$ in Pyridin), $-52,91^\circ$ ($p = 5,020$ in Methylalkohol), $-53,43^\circ$ ($p = 4,278$ in Eg.). — *Äpfelsäure-diisopropylamid*, $C_{10}H_{20}O_4N_2$. Aus 10,7 g Diäthylester in A. mit 5,8 g Isopropylamin beim 6-tägigen Erhitzen auf 100° . Lange Nadeln aus Aceton. F. $150-151^\circ$; ll. in h. W., A., Ä., Eg., Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -32,01^\circ$ ($p = 2,548$ in Pyridin), $-42,57^\circ$ ($p = 3,803$ in Methylalkohol), $-42,65^\circ$ ($p = 3,710$ in Eg.). — *Äpfelsäure-diallylamid*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$. Aus 11,1 g Diäthylester u. 6,4 g Allylamin in A. beim Stehen. Nadeln aus Bzl. + PAe. F. $117,5^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -34,31^\circ$ ($p = 4,639$ in Pyridin), $-48,35^\circ$ ($p = 4,804$ in Methylalkohol), $-40,99^\circ$ ($p = 4,492$ in Eg.). — *Äpfelsäure-di-n-butylamid*, $C_{12}H_{24}O_4N_2$. Aus 10,2 g Diäthylester u. 7,8 g n-Butylamin. Platten aus verd. A. F. 125° ; all. in A., Bzl., Chlf., unl. in k. W. $[\alpha]_D^{20} = -35,68^\circ$ ($p = 3,776$ in Pyridin), $-47,74^\circ$ ($p = 5,633$ in Methylalkohol), $-43,59^\circ$ ($p = 5,455$ in Eg.). — *Äpfelsäure-diisobutylamid*, $C_{12}H_{24}O_4N_2$. Aus 10 g Diäthylester u. 10 g Isobutylamin beim Erhitzen. Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 121° ; all. in h. W., A., Bzl., Ä. $[\alpha]_D^{20} = -35,63^\circ$ ($p = 5,394$ in Pyridin), $-48,11^\circ$ ($p = 5,318$ in Methylalkohol), $-43,51^\circ$ ($p = 5,492$ in Eg.). — *Äpfelsäure-di-n-heptylamid*, $C_{16}H_{32}O_4N_2$. Aus 10 g Diäthylester und 16 g n-Heptylamin beim Stehen. Platten aus Methylalkohol. F. $130,5-131^\circ$; all. in h. A., Chlf., Eg., wl. in Ä. und W. $[\alpha]_D^{20} = -27,01^\circ$ ($p = 5,166$ in Pyridin), $-35,38^\circ$ ($p = 6,001$ in Methylalkohol), $-31,47^\circ$ ($p = 4,497$ in Eg.). — *Äpfelsäure-dipiperidid*, $C_{14}H_{28}O_4N_2$. Aus 12 g Piperidin und 10 g Diäthylester bei 130° (3 Tage). Platten aus A. + Aceton. F. $157,5^\circ$; wl. in W., Bzl., ll. in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20} = -20,58^\circ$ ($p = 0,5981$ in Pyridin), $-27,51^\circ$ ($p = 4,975$ in Methylalkohol), $+14,37^\circ$ ($p = 3,575$ in Eg.). — *Äpfelsäure-diphenylhydrazid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. Aus 28 g Phenylhydrazin u. 20 g Äpfelsäure bei $120-140^\circ$ (8 Stdn.). Platten aus A. F. 214° ; swl. in W., wl. in Chlf., Eg., Ä. $[\alpha]_D^{20} = -17,22^\circ$ ($p = 5,119$ in Pyridin), $-41,35^\circ$ ($p = 0,735$ in Eg.). (Proceedings Chem. Soc. 22. 286. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1859-69. Dez. 1906. Birmingham. Univ. Chem. Department.) POSNER.

Percy Faraday Frankland und Douglas Frank Twiss, Der Einfluß verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Tartramids. (II. Teil.) In Fortsetzung der früheren Arbeit (J. Chem. Soc. London 83. 1349; C. 1904. I. 83) haben die Vff. *n*- u. *Isopropylamid*, *Allylamid*, *n*- u. *Isobutylamide* u. *n*-*Heptylamid* der Weinsäure dargestellt und untersucht. Die Rotation dieser Verbb. wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Alle aliphatischen Amide haben bedeutend niedrigere molekulare Drehungsvermögen, als die aromatischen Amide. Bei den fetten Amiden der *n*-Reihe wächst die molekulare Rotation, ohne, soweit bis jetzt untersucht, bis zur Heptylreihe, ein Maximum zu zeigen. *Benzylamid* u. *Furfurylamid* schließen sich eng an das Heptylamid an, während zwischen diesen und den wahren aromatischen Amiden ein großer Unterschied ist. Auffallend ist die niedrigere Drehung des Allylamids, gegenüber dem *n*-Propylamid, da im allgemeinen das Auftreten einer Doppelbindung im Molekül ein Anwachsen der Rotation bewirkt. Die Resultate gibt folgende Übersicht (s. die Tabelle).

Experimenteller Teil. *Weinsäure-di-n-propylamid*, $C_{10}H_{20}O_4N_2$. Aus Weinsäuremethylester und n-Propylamin in A. Platten aus A. + Essigester. F. 216° ; ll. in h. A., swl. in W. (ca. $2,4\%$). $[\alpha]_D^{20} = +123,9^\circ$ ($p = 4,741$ in Pyridin), $+124,8^\circ$ ($p = 4,857$ in Methylalkohol), $+112,1^\circ$ ($p = 2,717$ in W.). — *Weinsäure-diisopropylamid*, $C_{10}H_{20}O_4N_2$, entsteht analog. Nadeln aus Essigester + A. F. 189° ; all. in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20} = +117,3^\circ$ ($p = 1,654$ in Pyridin).

+117,8° ($p = 1,910$ in Methylalkohol), +106,7° ($p = 1,398$ in W.). — *Weinsäurediallylamid*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$. Farblose Platten aus A. + Essigester. F. 183°. $[\alpha]_D^{20} = +110,3^\circ$ ($p = 2,528$ in Pyridin), +119,8° ($p = 2,900$ in Methylalkohol), +108,2° ($p = 2,392$ in W.). — *Weinsäuredi-n-butylamid*, $C_{11}H_{24}O_4N_2$. Flache Nadeln aus Essigester + A. F. 193°; swl. in W. (ca. 0,3°/o). $[\alpha]_D^{20} = +110,2^\circ$ ($p = 1,899$ in Pyridin), +114,6° ($p = 0,907$ in Methylalkohol), +107,5° ($p = 0,258$ in W.). —

Weinsäuredi-	F.	Pyridin		Methylalkohol		Wasser	
		p	$[\alpha]_D^{20}$	p	$[\alpha]_D^{20}$	p	$[\alpha]_D^{20}$
Amid	195°	—	—	0,0807	+208°	0,077	+160°
				0,1797	213°	1,305	158°
Methylamid . . .	189°	0,684	+274°	4,998	266°	0,994	255°
		7,679	279°	4,986	262°	10,350	242°
Äthylamid	210–211°	1,049	277°	4,997	282°	1,390	262°
		5,030	279°	5,001	281°	7,468	256°
n-Propylamid . . .	216°	2,196	289°	2,019	290°	1,808	264°
		4,741	287°	4,857	290°	2,717	260°
Isopropylamid . .	189°	1,654	272°	1,910	273°	1,398	247°
		4,665	272°	4,867	272°	4,682	247°
Allylamid	183°	2,528	251°	2,900	273°	2,392	247°
		4,735	252°	5,914	270°	4,697	246°
n-Butylamid . . .	193°	1,899	286°	0,907	298°	0,258	280°
		4,801	288°	4,416	291°	—	—
Isobutylamid . . .	183,5°	1,753	295°	1,007	306°	0,549	275°
		5,064	294°	5,432	305°	—	—
n-Heptylamid . . .	183°	1,621	304°	0,9951	303°	—	—
		3,579	305°	—	—	—	—

Weinsäurediisobutylamid, $C_{11}H_{24}O_4N_2$. Rhombische Platten. F. 183,5°; swl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, swl. in W. (ca. 0,8°/o). $[\alpha]_D^{20} = +113,6^\circ$ ($p = 1,753$ in Pyridin), +117,6° ($p = 1,007$ in Methylalkohol), +105,6° ($p = 0,549$ in W.). — *Weinsäuredi-n-heptylamid*, $C_{18}H_{36}O_4N_2$. Längliche Platten aus Methylalkohol. F. 183°; swl. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. $[\alpha]_D^{20} = +88,24^\circ$ ($p = 1,621$ in Pyridin), +88,14° ($p = 0,9951$ in Methylalkohol). — *Weinsäurediphenylhydrazid*, $[\alpha]_D^{20} = +80,85^\circ$ ($p = 0,5672$ in Eg.). — *Weinsäuredimethylamid*, $[\alpha]_D^{20} = +151,0^\circ$ ($p = 4,998$ in Methylalkohol). — *Weinsäurediäthylamid*, $[\alpha]_D^{20} = +138,1^\circ$ ($p = 4,997$ in Methylalkohol). (Proceedings Chem. Soc. 22. 285–86. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1852–59. Dez. 1906. Birmingham. Univ. Chem. Department.) POSNER.

Thomas Stewart Patterson und John Kaye, *Studien über optische Superposition*. II. Teil. (Fortsetzung von J. Chem. Soc. London 87. 33. 122; C. 1906. I. 443. 819.) Die Vff. haben den *Di-l-menthylester der l-Weinsäure*, das Na-Salz des *Mono-l-menthylesters der l-Weinsäure* und den *Di-l-menthylester der Diacetyl-l-weinsäure* dargestellt u. in optischer Hinsicht untersucht. Das vorläufige Resultat der noch fortzusetzenden Arbeit sind Zweifel an der Gültigkeit des Prinzips der optischen Superposition. In der Einleitung enthält die Arbeit eine kritische Betrachtung früherer Verss. über diesen Gegenstand.

Di-l-menthylester der l-Weinsäure, $C_{22}H_{42}O_6$. Aus 50 g Natriumammoniumsalz der l-Säure u. 158 g Menthol durch Einleiten von HCl in der Kälte u. schließlich bei 110–130°. Feine Nadeln aus PAe. F. 42°. Die geschmolzene Verb. kristallisiert beim Erkalten nur beim Impfen. $D_{15}^{20} 1,0450$. $[\alpha]_D^{15,5} = -76,11^\circ$ (in unterkühltem, homogenem Zustand). — *Mono-l-menthylester der l-Weinsäure*. Das Na-Salz,

Lackmus schwach sauer, schmeckt süß; all. in k., verd. Mineralsäuren unter B. von Salzen; gibt beim Eindampfen der salzsauren Lsg. das Hydrochlorat des α -Aminobutylolactons. — $C_6H_{10}O_4N_2Cu$; dunkelblaue, flache Prismen (aus h. W.). — Di-*p*-oxyäthylidketopiperasin, $C_8H_{14}O_4N_2$; Krystalle (aus h. A.), sintert bei 185°, F. 189° (192° korr.), all. in W. und h. A., fast unl. in Chlf., Ä., Essigester, Lg. und Bzl. — α -Benzoylamino- γ -oxybuttersäure, $C_{11}H_{11}O_4N$; aus α -Aminobutylolactonbromhydrat, $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und Benzoylchlorid; farblose Nadeln (aus W.), sintern bei 117°, F. 120° (121° korr.), all. in W., A. und Essigester, swl. in Ä., die wss. Lsg. reagiert sauer, geht beim Kochen der wss. Lsg. über in α -Benzoylamino-butylolacton, $C_{11}H_{11}O_4N$, Krystalle (aus h. W.), sintern bei 137°, F. 141° (142° korr.), l. in W., die wss. Lsg. reagiert neutral, all. in k. Essigester, Chlf. u. Aceton, in w. A. u. Bzl., fast unl. in Ä., PAe. und Lg., l. in k. verd. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 106—13. 26/1. [2/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. Alberda Van Ekenstein und J. J. Blankma, *Bensaldehyd- und Toluyaldehydderivate der Oxy Säuren*. (Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 1907. 230—32. Febr. 1907. [Jan. 1906.] — C. 1906. II. 22.) HAHN.

W. Alberda Van Ekenstein und J. J. Blankma, *Die Bensalderivate der Zucker und der Glucoide*. (Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 1907. 224—30. Febr. 1907. [Jan. 1906.] — C. 1906. II. 23.) HAHN.

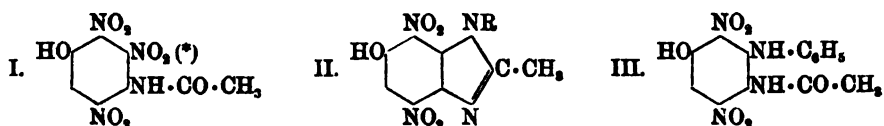
P. Petrenko-Kritschenko, *Über den Einfluß der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit*. Vf. hat früher in zahlreichen Arbeiten gezeigt, daß der Übergang einer Verb. mit offener Kette in eine entsprechende cyclische Verb. im Zusammenhange steht mit einer erhöhten Reaktionsfähigkeit und hat diese Tatsachen stereochemisch zu erklären versucht. In vorliegender Notiz wendet sich Vf. gegen die theoretischen Anschauungen bezüglich dieser Frage, die STEWART und BALY (J. Chem. Soc. London 89. 489; C. 1906. I. 1778) und MENSCHUTKIN (Nachrichten d. Petersburger polyt. Inst. 1906. VI.; C. 1906. II. 1402) ausgesprochen haben. (J. f. pr. Chem. [2] 75. 61—64. 11/1. Odessa. Univ.) POSNER.

V. Thomas, *Chlorierung in der organischen Chemie in Gegenwart von Thallochlorid*. Die Chlorierung von Bzl. durch einen Chlorstrom in Ggw. von Thallochlorid verläuft genau ebenso, wie in Ggw. von $FeCl_3$. Vgl. hierzu C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1211; 127. 184; 128. 1576; C. 98. I. 1229; II. 476; 99. 287. — Die Chlorierung von Brombenzol bei 100° führte zu einer Reihe von Chlorobrombenzolen, $C_6H_{6-(n+1)}BrCl_n$. Es ließen sich die drei isomeren Monochlorbrombenzole isolieren; außerdem entstand ein schwer zu trennendes Gemisch von Kp. 228 bis 238°, welches der Formel $C_6H_5Cl_2Br$ entsprach. — *p*-Dibrombenzol lieferte unter denselben Versuchsbedingungen die gleiche Reihe von Chlorobrombenzolen; außerdem fand Substitution von H durch Cl statt, wobei u. a. das Trichlormonobrombenzol vom F. 138° entstand. — Bei der Chlorierung des Monojodbenzols zwischen 0 u. 100° bildete sich stets ein komplexes Gemisch von Chlorjodbenzolen. Isoliert wurden u. a. die drei isomeren Chlorjodbenzole, C_6H_4ClJ und eine Verb. $C_6H_4Cl_2J$, F. 106—107°, die bei der Einw. von rauch. HNO_3 ein Mononitroderivat vom F. 57,5 bis 58°, ein nahezu farbloses Dinitroderivat vom F. 177°, u. ein goldgelbes Trinitroderivat vom F. 279° (MAQUENNEscher Block) lieferte. — Die Verwendung von Thallochlorid bei der Darst. von Monochloressigsäure an Stelle von S oder P blieb ohne ein praktisches Resultat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 32—34. [7/1.]) DÜSTERREHN.

Eugen Bamberger und Leo Rudolf, *Über den Einfluß gewisser Substituenten*

auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Aminoxyden. (S. 464.) In dem Literaturnachweis über die antireaktiven Substituentenwrkkg. war vergessen worden, vor den Arbeiten VIKTOR MEYERS, E. FISCHERS und WINDAUS, und BAMBERGERS die grundlegenden Unterss. KEHREMANNs über die Oximierung von Chinonen anzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 607. 9/2. [28/1.]) FRANZ.

Raphael Meldola, *Ein neues Trinitroacetaminophenol und seine Anwendung als synthetisches Agens*. Wenn man Diacetyl-p-aminophenol mit k. rauchender HNO_3 nitriert, so entsteht als erstes Prod. die Mononitroverb., $\text{C}_8\text{H}_5(\text{OAc})(\text{NO}_2)(\text{NHAc})$, die dem m-Nitro-p-aminophenol von REVERDIN u. BUCKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2687; C. 1906. II. 1187) entspricht. Diese Mononitroverb. kann mit rauchender HNO_3 und H_2SO_4 weiter nitriert werden und liefert dann ein Trinitroacetaminophenol von der Konstitution I. In dieser Verb. ist eine (in der Formel mit * be-



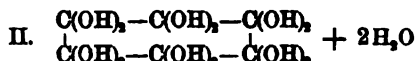
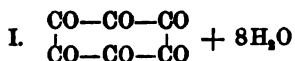
bezeichnete) Nitrogruppe sehr leicht beweglich. Die Verb. reagiert mit den verschiedenen Aminen und liefert gewöhnlich Benzimidazole vom Typus II, wobei R das Radikal des angewandten Amins ist. Zuweilen entstehen als Zwischenprodd. substituierte Diaryl- oder Alkylarylamine, die beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Anhydrierung erleiden. Auch mit Hydrazinen und gewissen phenolischen Verbb. reagiert die Trinitroverb.

2,3,5-Trinitro-4-acetaminophenol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_4$ (I.). Aus Mononitrodiacetyl-p-aminophenol durch weitere Nitrierung oder direkt aus Diacetyl-p-aminophenol mit einem Gemisch von gleichen Volumen rauchender HNO_3 und H_2SO_4 unter Eiskühlung. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 178—179° unter Zers., l. in sd. A., wl. in sd. W. Liefert intensiv orangefarbene Salze, die sich aber nicht isolieren lassen. — **4,7-Dinitro-6-hydroxy-1-phenyl-2-methylbensiminazol**, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ (II.). Aus der Trinitroverb. in sd. A. mit überschüssigem Anilin. Gelbe Nadeln aus Eg. oder A. F. 188—189°, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert orangefarbene Alkalisalze. Bei der Darst. in alkoh. Lsg. entsteht daneben in kleiner Menge das Zwischenprod. **3,6-Dinitro-2-acetamino-5-hydroxydiphenylamin**, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ (III.). Rote, prismatische Nadeln aus Eg. F. 179°, l. in Alkali mit orangefarbener Farbe. Mischt man die Trinitroverb. in alkoh. Lsg. mit Benzylamin, so entsteht nur **3,6-Dinitro-2-acetamino-5-hydroxyphenylbensylamin**, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ (Konst. analog III.). Es scheiden sich zunächst orangefarbige Nadeln eines Bensylaminsalzes aus, das mit k. verd. HCl zerlegt wird. Grünlichgelbe Nadeln aus A. F. 207°, l. in starken SS. Ammoniumsalz. Orangefarbige, prismatische Nadeln. Kocht man dies Ammoniumsalz mit W. oder erhitzt die freie Verb. mit konz. H_2SO_4 kurze Zeit auf 100°, so findet Anhydrierung statt, und man erhält **4,7-Dinitro-6-hydroxy-1-benzyl-2-methylbensiminazol**, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ (Konst. analog II.). Gelbe Nadeln aus A. F. 156°. Liefert orangefarbene Alkalisalze und ein Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{HCl}$. Weiße Nadeln, die nur bei Ggw. überschüssiger S. beständig sind. — **4,7-Dinitro-6-hydroxy-1-äthyl-2-methylbensiminazol**, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus der Trinitroverb. in A. mit Äthylamin. Es scheidet sich zunächst ein Äthylaminsalz ab, das mit S. zerlegt wird. Orangefarbige Krystalle aus A. F. 215°. Liefert mit Alkali orangefarbige, mit SS. farblose, leicht dissoziierende Salze. — **4,7-Dinitro-6-hydroxy-1-α-naphthyl-2-methylbensiminazol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus der Trinitroverb. mit α-Naphthylamin in A. beim Kochen. Hexagonale Tafeln aus A. F. 241° unter Zers. — **4,7-Dinitro-6-hydroxy-1-β-naph-**

thyl-2-methylbensiminasol, $C_{15}H_{11}O_5N_4$. Entsteht analog aus β -Naphthylamin. Braune Nadeln oder Prismen aus Eg. F. 242°. — *4,7-Dinitro-6-hydroxy-1-m-nitrophenyl-2-methylbensiminasol*, $C_{14}H_7O_5N_5$. Hellockerfarbige bis braune Nadeln aus Eg. F. 242–243°. — $C_{14}H_7O_5N_5$ Ag. Hellockerfarbiges Pulver. Mit Phenylhydrazin liefert die Trinitroverb. anscheinend das entsprechende *Hydroxyasobenzolderivat*, $C_{14}H_{11}O_5N_5$. Rote Nadeln aus A. Zers. sich bei ca. 188°. Ziemlich unbeständig. (Proceedings Chem. Soc. 22. 303–4. 15/12. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1935–43. Dez. 1906. Finsbury. City and Guilds Techn. College.) POSNER.

C. Loring Jackson u. R. D. Mac Laurin, *Über einige Derivate des Tetrachlor-o-benzochinons*. (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. s. C. 1906. I. 463.) Nachzutragen ist folgendes: *Hexachlordioxybrenscatechinäther*, F. 290° (nicht 190°). — *Pentachlordiketotetrahydrobenzol*, $C_6HCl_5O_2$ (?) entsteht, wenn das bei der Darst. von Tetrachlorbrenscatechin erhaltene essigsäure Filtrat mit überschüssigem Chlor versetzt u. monatelang stehen gelassen wird. Messinggelbe, hexagonale Platten (aus Eg.), F. 146–147°. — Benzaldehyd oder Aceton wirken auf Tetrachlor-o-chinon analog wie auf die Tetrabromverb. (vgl. JACKSON u. RUSSE, Amer. Chem. J. 36. 163; C. 1906. I. 1008) ein. Es entsteht in jedem Falle eine gelbe Verb., eine rote, als Hexachlor-o-chinobrenscatechinäther identifizierte Verb. und brauner Hexachlordioxybrenscatechinäther. Die gelbe Verb. ist zweifellos der Heptachlor-hemiäther, $C_6Cl_4(OH)O \cdot C_6Cl_5O_2$, doch ist es sehr schwer, wenn nicht unmöglich, dies zu beweisen, da die Verb. schon beim Waschen mit A. oder Lg. in den Äther $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_5O_2$ übergeht, ein Verhalten, das mit der Beobachtung der Vff. im Einklang steht, daß Chlor aus diesen substituierten o-Chinonen leichter entfernt wird, als Brom. (Amer. Chem. J. 37. 7–19. Jan. 1907. [3/8. 1906.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Franz Henle, *Zur Kenntnis des Trichinoyls*. Die nachfolgenden Verss. wurden angestellt in der Hoffnung, neue Aufschlüsse über die Konstitution des von NIETZKI durch Oxydation von Diaminotetraoxybenzol gewonnenen *Trichinoyls* (I. oder II.) zu bekommen. 1. Lösung des Trichinoyls in Neutralsalzen. Außer in w. HNO_3 löst sich Trichinoyl unverändert auch in neutralen Alkali- u. Erdalkalisalzlsgg., namentlich Chloriden, weit schwieriger in Alkalisulfaten, nicht in $HgCl_2$ -Lsg. (bei gleichzeitiger Ggw. von NaCl entsteht $HgCl$ und Oxalsäure). Aus der w., sauer reagierenden NaCl-Lsg. fallen beim Erkalten über 60%, wieder aus. Die Lsgg., auch die alkoh. und alkal., zersetzen sich beim Stehen, rasch beim Erwärmen



unter Rhodizonsäurebildung. — 2. Salze aus Trichinoyl und Barythydrat. Je nach den Bedingungen entstehen 4 Salze verschiedener Zus. (s. u.); aus keinem kann Trichinoyl wieder gewonnen werden, die zugrunde liegende Säure zu isolieren, gelang nicht. — 3. Lösungen von wasserfreiem Trichinoyl. Durch Entziehung des Hydratwassers sollte man vom Trichinoyl zum wasserfreien Grundkörper $(CO)_3$, einem polymeren Kohlenoxyd, gelangen: Bei Ggw. von P_2O_5 nimmt Ä. und auf Zusatz einer Spur methylalkoh. HCl auch sd. Methylalkohol das sonst unl. Trichinoyl mit gelber Farbe auf; ebenso gibt rhodizonsaures Silber in trockenem Ä. mit Brom unter sofortiger AgBr-Abspaltung nach der Gleichung:



eine gelbe Lsg., welche alle Rkk. des Trichinoyls gibt und auf Zusatz von etwas

W. augenblicklich reines Trichinoyl in farblosen Krystallen abscheidet. Die Isolierung des in den gelben Legg. zweifellos vorhandenen wasserfreien Körpers gelang nicht.

Experimentelles. Zur Darst. des *Diacetylhydrochinons* werden 220 g Hydrochinon mit 408 g Essigsäureanhydrid u. 1 cem konz. H_2SO_4 übergossen und nach dem Erstarren mit W. verrieben. Die Überführung in *nitranilsaures Kalium* wird zweckmäßig in Emailgefäßen, unter Rühren mit der Turbine, vorgenommen, die Nitranilsäure möglichst schnell auf Koliertuch abgesaugt und, mit Eis zu einem Brei angerührt, in KOH eingetragen. Das *Diaminotetraacrybenzolschlorhydrat* wird am besten durch konz. $CaCl_2$ -Lsg. ausgesalzen. Die Oxydation zum Trichinoyl erfolgt unter Rühren in Emailgefäßen bei 20–25°. Das Rohprod. besteht zu etwa 80% aus Trichinoyl und 20% Dioxychinonbisdiazooanhydrid (vgl. das folgende Ref.). Zur Reinigung werden je 20 g Rohtrichinoyl mit 32 cem gesättigter NaCl-Lsg. von 40–45° einige Sekunden geschüttelt, möglichst rasch abgesaugt, die vereinigten gelben Filtrate mit Kältemischung gekühlt und geimpft. Das bald reichlich abgeschiedene Trichinoyl wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit A. u. Ä. gewaschen, dann zur Entfernung des beigemengten NaCl nochmals mit Eiswasser verrieben, damit gewaschen und mit A. getrocknet. Schneeweißes, krystallinisches Pulver, Ausbeute 60%. F. ca. 100° unter Zers. aus verd. HNO_3 . Löst sich leichter in verd. als in konz. HNO_3 ; 1 g ist l. in 10–12 cem 13%ig. NaCl-Lsg. bei Zimmertemperatur, in 2 cem gesättigter Lsg. bei 40–50°. — *Bariumrhodisonatchlorbarium*, $C_6O_6Ba \cdot BaCl_2 \cdot 4H_2O$ —

$$\begin{array}{c} C(OH)_2 - C(OH)_2 \cdot C \cdot O \cdot BaCl \\ C(OH)_2 - C(OH)_2 \cdot C \cdot O \cdot BaCl \end{array}$$
 2 g Trichinoyl werden mit 20 cem konz. $BaCl_2$ -Lsg. bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. gekocht und das ausgefallene rote Salz scharf abgesaugt. Die gebildete CO , entspricht genau der Gleichung: $7C_6O_6 + 6H_2O = 6C_6H_6O_6 + 6CO_2$. Der $BaCl_2$ -Gehalt des Salzes wird auch durch h. W. nur langsam entfernt.

Salze aus Trichinoyl mit Barythydrat. 1. *Rotes Salz*, $C_6O_6 \cdot 2H_2O \cdot 3BaOH$. 1 g Trichinoyl wird mit 4 cem W. verrieben u. sehr allmählich 40–45 cem kalt gesättigtes Barytwasser zugegeben, bis die Fl. einige Minuten deutlich alkal. bleibt. Der schwarze Nd. wird mit W., A., Ä. gewaschen, mit Essigsäure angerieben und wieder ausgewaschen; lufttrocken ist das Salz rostrot gefärbt. Es entsteht auch beim Füllen der $BaCl_2$ -Lsg. des Trichinoyls mit Natriumacetat u. geht beim Stehen mit Barytwasser langsam in ein 2. *Weißes Salz*, $C_6O_6 \cdot 4H_2O \cdot 5BaOH$, über, welches am besten durch 1-tägiges Stehenlassen von 4 g Trichinoyl mit 50 cem $BaCl_2$ -Lsg. und 30 cem Barytwasser gewonnen wird. Scharf abgesaugt und mit A. und Ä. gewaschen ist es rein. Das Salz ist trocken weiß, feuchtet gelb, quillt mit wenig W. unter lautem Knatzen auf. Beim Waschen mit W. wird ein Teil des $Ba(OH)_2$ herausgelöst. 3. *Weißes Salz*, $C_6O_6 \cdot 4H_2O \cdot 4BaOH$. Aus dem vorigen durch verd. Essigsäure; ist selbst gegen sd. Essigsäure beständig. Das rote Salz gibt bei der Zers. mit HCl oder H_2SO_4 Rhodizonsäure und CO_2 , die weißen Salze unter CO_2 -Entw. einen reduzierenden Sirup. 4. *Weißes Salz*, $C_6O_6 \cdot 3H_2O \cdot 4BaOH$: 6 g des 2. Salzes werden mit 20 cem 2-n. alkoh. H_2SO_4 verrieben u. das Filtrat mit Barytwasser oder 20 cem gesättigter $BaCl_2$ -Lsg. und 40 cem 10%ig. Natriumacetatlsg. gefällt.

Methylalkoholische u. ätherische Trichinoyllösung. 1 g Trichinoyl (in reinem Methylalkohol unl.) löst sich auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ cem methylalkoh. HCl rasch in 10 cem sd. Methylalkohol mit gelber Farbe auf. Bei schnellem Verdampfen erhält man daraus Trichinoyl zurück; trocknet man vorher mit wasserfreiem Na_2SO_4 , so hinterbleibt ein gelber, ätherlöslicher, CO_2 entwickelnder Sirup, der erst mit W. krystallisiertes Trichinoyl liefert. Äth. und alkoh. gelbe Trichinoyllagg. geben mit

NH_3 -Gas einen sehr zersetzlichen, schwärzroten Nd., der mit W. in Ammonium-rhodisonat übergeht, mit Natriumacetat direkt rhodison-saures Natrium. Trichinoyl löst sich in mit einer Spur konz. H_2SO_4 versetztem Essigsäureanhydrid. (LIEBIGE Ann. 350. 330—43. 31/12. [20/8.] 1906. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEISENER.

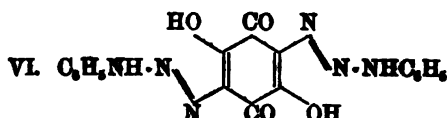
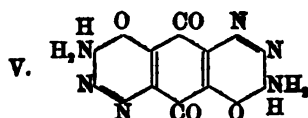
Franz Henle, *Über 3,6-Dioxychinonbisdiaoanhydrid*. Durch Auflösen von rohem Trichinoyl in schwefliger S. erhielt NIETZKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1853) einen Rückstand, den er als *Diiminodichinoyl*, $\text{C}_6\text{O}_4(\text{NH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, ansah. Reiner erhält man denselben Körper durch Ansziehen des Rohtrichinoyls mit NaCl -Lsg. (vgl. das vorsteh. Ref.), er ist aber *3,6-Dioxychinonbisdiaoanhydrid* (I). Es verpufft beim Erhitzen, kuppelt mit β -Naphthol, löst sich in verd. Alkali unzers., in konz. unter N_2 -Entw., geht bei der Reduktion mit SnCl_2 unter N_2 -Entw. in Diaminotetraoxybenzolchlorhydrat über u. bildet ein rotes Sulfonat (II). Das Diao-



anhydrid entsteht bei der Trichinoyldarst. aus Diaminotetraoxybenzol durch die freierwerdende HNO_3 unter gleichzeitiger Oxydation; es läßt sich aus demselben Körper auch durch Diasotieren mit wasserhaltiger, nitroser H_2SO_4 gewinnen. Ebenso liefert auch das Nitroaminotetraoxybenzol ein *Diaoanhydrid* (III. oder IV.).

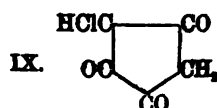
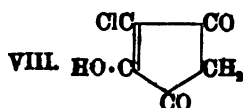
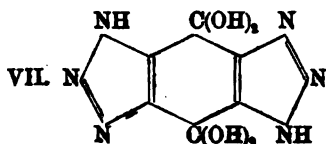


Dioxychinonbisdiaoanhydrid liefert mit Anilin eine sehr unbeständige, rote Verb. $\text{C}_6\text{O}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, mit konz., was. NH_3 dagegen eine viel stabilere, durch k. HCl unter N_2 -Entw. zerlegbare, farblose Verb. $\text{C}_6\text{O}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Diäthylamin (u. ähnlich Triäthylamin) reagiert nach beiden Seiten hin, doch konnten die entstehenden Körper nicht gefaßt werden. Beide Reihen sind wahrscheinlich als stereoisomere Diaoaminoverb., *Triasene*, zu betrachten, wobei wohl der farblosen die Syn- (V.), der roten die Antikonfiguration (VI.) zukommt. Für das NH_3 -Additionsprod.



kann höchstens noch die Formel eines *Triasols*, etwa (VII), in Frage kommen, mit der jedoch die Empfindlichkeit der Verb. gegen Mineralsäuren, sowie ihre Unfähigkeit zur Salzbildung mit Basen im Widerspruch steht. Viel wahrscheinlicher ist daher die Auffassung als *syn-Dioxychinonbistriasen* (V.), wobei die für ein Triasen mit der Gruppe $\text{N} \text{:} \text{N} \text{---} \text{NH}_2$ auffällige Farblosigkeit und Beständigkeit durch die innere Salzbildung und den dadurch bewirkten Ringschluß zu erklären ist.

Verhalten von Dioxychinonbisdiaoanhydrid gegen Salzsäure. Das Diaoanhydrid gibt bei längerem Kochen mit konz. HCl unter N_2 - und CO_2 -Entw. nahezu quantitativ eine einbasische S., $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (VIII. oder IX.), Chlor-



oxydiketo-B-penten, bezw. *Chlortriketopentamethylen*, woraus bei durchgreifender Bromierung in wss. Lsg. Oxalsäure u. *Monochlorpentabromaceton*, $\text{ClBr}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2$, entsteht. Statt der erwarteten Bildung von Chloranilsäure tritt also nur einseitig n. Ersatz von $\text{N}\equiv\text{N}$ durch Cl ein, auf der anderen Seite intramolekulare Oxydation und Reduktion, vermutlich unter Zwischenbildung einer Oxy-carbonsäure.

Experimentelles. Das nach der Extraktion des Rohtrichinoyls (vgl. vorsteh. Ref.) mit w. gesättigter NaCl-Lsg. hinterbleibende *3,6-Dioxychinonbisdiasoanhydrid* (I) wird noch 1–2 mal mit verd. NaCl-Lsg. ausgezogen, mit W., A., Ä. gewaschen, zur Reinigung in HNO_3 (D. 1,4), und swar in 60 ccm auf 10 g Diasokörper, auf dem Wasserbade gel. u. mit dem 4-fachen Volumen W. gefällt. Schweres, weißes Krystallpulver oder große Prismen. Verpufft bei 128° und wird am Licht langsam gelb. Unl. in k. W., k. verd. SS. und organischen Lösungsmitteln, l. in w., kons. Mineralsäuren, am besten HNO_3 . Bei andauerndem Kochen mit W. unter Rotfärbung zers. Dasselbe Diasoanhydrid entsteht, wenn man in 200 ccm, mit 60 g NaNO_2 versetzter 80%ig. H_2SO_4 bei -10° auf einmal 25 g *Diaminotetraoxybenzolsolchlorhydrat* einträgt. Auf Zusatz von 400–500 g Eis fällt das Diasoanhydrid als voluminöser Nd. aus, meist durch beigemengtes Diiminodioxychinon schwarzblau gefärbt. Reduktion mit SnCl_2 u. raschender HCl gibt unter Rotfärbung *Diaminotetraoxybenzolsolchlorhydrat* u. freien Stickstoff. Die von NIETZKI beobachtete Rotfärbung bei der Reduktion des Trichinoyls zu Hexaoxybenzol rührt von Spuren beigemengter N-Verbb. her, denn reines Trichinoyl gibt die Rk. nicht. — *Dioxychinonbisdiasoanhydridsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (II), aus 1 g Diasoanhydrid u. 25 ccm 40%ig. Natriumbisulfatlsg. unter allmählichem Zusatz von 50 ccm 10%ig. NaOH bei 40° . Orangegelbe Blättchen, die im Vakuum über H_2SO_4 langsam das Krystallwasser abgeben. In alkal. Fl. kaum, in k. W. sl. mit neutraler Rk., durch Erhitzen mit W. oder verd. SS. unter Gasentw. zum Teil zers.; kurzes Erwärmen mit 30%ig. H_2SO_4 führt zum ursprünglichen Diasokörper zurück.

Anilinadditionsprodukt (VI?), durch Verrühren von 1 g Diasoanhydrid mit 3 ccm Anilin und Aufgießen auf Ton. Dunkelrotes Pulver, das schon im Vakuum über H_2SO_4 und in Berührung mit Lösungsmitteln unter Verlust von Anilin farbloses Diasoanhydrid regeneriert. Durch Eintragen des Diasoanhydrids in geschmolzenes α -Naphthylamin wurde ein ähnliches, violettrotes Kondensationsprod., aber nicht in reinem Zustande erhalten. — *Dioxychinonbistriazen* (V?). 10 g Diasoanhydrid werden bei Zimmertemperatur mit 50 ccm 20%ig. NH_3 übergossen, umgeschüttelt und mit Eiswasser gekühlt. Unter Erwärmung und Gasentw. scheidet sich das Triazen als weißer Nd. aus u. wird mit kons. NH_3 ausgewaschen. Farblose, verwachsene Prismen, F. 167° , verpufft bei schnellem Erhitzen; im Toluolbade läßt es sich sublimieren. Ll. in Eg., wl. in Chlf., Bal., swl. in Ä., Lg. Löst sich in k., verd. NH_3 mit gelber Farbe, ferner unverändert in h. Anilin, Phenylhydrasin. NaOH zerstört völlig, h. NH_3 , Sodalg. u. sd. W. teilweise. HCl enthältet schon in der Kälte $\frac{1}{2}$ des N-Gehalts in freier Form, mit äth. HCl entsteht die indifferente Verb. $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, F. 105° , farblos, ll. in A., W., wl. in Ä. An feuchter Luft werden 2 Mol. Krystallwasser aufgenommen; der F. liegt dann bei 79° . Sowohl Cl als NH_3 sind ziemlich fest gebunden. Die Unters. wird fortgesetzt.

5-Nitro-3,6-dioxychinonbisdiasoanhydrid (III oder IV.). 2 g Nitreaminotetraoxybenzolsolchlorhydrat werden in 10 ccm 80%ig. H_2SO_4 gel., gekühlt, mit 5 ccm nitroser Säure (aus gleichen Teilen Bleikammerkrystalle und 80%ig. H_2SO_4) versetzt u. mit 50 g Eis verrührt. Die abgeschiedenen, gelben Blättchen werden zur Reinigung in W. gel. u. mit kons. HCl gefällt. F. 70° ; über 100° zers., bei schnellem Erhitzen verpuffend. Ll. in k. W., A., l. in Eg., Ä., nicht in Bal. Mit Sodalg. entsteht ein schwefelgelbes Na-Salz, mit verd. NH_3 -Lsg. ein grünlichgelbes NH_4 -Salz, beide sehr explosiv. Durch kons. Laugen zers. — *o,p-Dibrom-o-diasophenol* wird bequem

aus dem Aminophenol mit nitroser H_2SO_4 erhalten. Ein NH_3 -Additionsprod. wurde nicht gefaßt.

Chlortriketopentamethylen, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (VIII. oder IX.). Zur Darst. wird eine Suspension von 20 g Dioxychinonbisdiazooanhydrid in 100 ccm ca. 20%ig. HCl zu 600 ccm sd., ebenfalls 20%ig. HCl in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. zugegeben, noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. bis zum Aufhören der Gasentw. erwärmt, mit 400 g krystallisiertem Na_2SO_4 versetzt und nach dem Erkalten erschöpfend (48 Stdn.) mit Ä. extrahiert; die nach dem Entfärben mit Tierkohle und Abdestillieren des Ä. hinterbleibenden, bräunlichen Krystallkrusten werden vorsichtig aus feuchtem Chlf. umkrystallisiert. Farblose Nadeln, F. 72—74°; all. in W., Ä., sl. in Bal., wl. in Lg., CS_2 . Starke, basische Säure, durch konz. Alkalien zers.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., ist ungesättigt gegen Brom u. KMnO_4 u. verliert im Vakuum über H_2SO_4 ein Krystallwasser; über Kalilauge HCl . Die wasserfreie Verb., ein weißes, sehr hygroskopisches Krystallpulver, schm. bei 119°. Entsteht auch beim Kochen der Chlf.-Lsg. des Hydrats mit CaCl_2 . Natriumsalz, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{ClNa} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus dem Hydrat mit der berechneten Menge Methylatlag. und Füllen mit Ä.; gelblichweißes, in W. u. Ä. ll. Pulver. Das Ammoniumsalz, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4$, wird aus äth. Lsg. durch verd. äth. NH_3 -Lsg. gefällt; nur im verschlossenen Gefäß haltbar. *Acetat*, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}$, aus der wasserfreien Verb. mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 . Farblose, ll. Krystalle, F. 57°, aus CH_3OH . W., rascher Sodalag. lösen unter Zers. *Semicarbazon*, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus dem Hydrat (1 g) u. salzsaurem Semicarbasid (1 g) in alkoh.-wa. Lsg. Weiß, krystallinische, unschmelzbare, swl. Fällung. — *Aufspaltung zu Chlorpentabromaceton*. 2 g rohe, wasserfreie Verb. in 20 ccm W. werden langsam mit 10 ccm Brom versetzt und bis zum Verschwinden des Broms erwärmt; das abgeschiedene Öl erstarrt beim Erkalten. Farblose Spieße oder Blättchen, F. 99° (aus Lg.), unl. in W., mit Wasserdampf flüchtig; ist identisch mit dem früher von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1255) beschriebenen Chlorpentabromaceton. Die Darstellungsmutterlauge enthält reichliche Mengen Oxalsäure. (LIEBIGS Ann. 350. 344—67. 31/12. [28/8.] 1906. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEISENHEDER.

Francis Bernhard Dehn und Jocelyn Field Thorpe, *Notiz über das Anhydrid der Phenylbernsteinsäure*. Die Vff. haben das Anhydrid der Phenylbernsteinsäure untersucht und finden, daß dasselbe nur in einer Form existiert, welche bei 53—54° schm. Die andere Form des Anhydrids vom F. 150°, die BREDT und KALLEN (LIEBIGS Ann. 293. 347; C. 97. I. 26) und WEGSCHEIDER und HECHT (Monatshefte f. Chemie 24. 418; C. 1903. II. 622) angeben, konnte nicht erhalten werden. Unter Befolgung der experimentellen Angaben dieser Forscher erhielten die Vff. eine unreine Form der Säure vom angegebenen F. Die Angabe, daß das Anhydrid vom F. 53—54° bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° allmählich in das vom F. 150° übergeht, wurde nicht bestätigt gefunden. Die Vff. haben Proben des reinen Anhydrids einige Monate unter den angegebenen Bedingungen aufbewahrt und keine Veränderung beobachtet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 233. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1882—84. Dez. 1906. Manchester. Univ.)

POWELL.

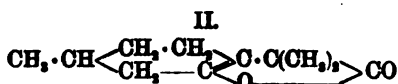
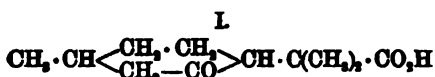
Gustav Neurath, *Kondensation von Zimtsäurechlorid und o-Kresol*. (Vgl. FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 715; C. 96. I. 1187; v. KOSTANECKI, TAMBOUR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1924; C. 99. II. 288.) Die Kondensation nach FRIEDEL-CRAFTS führt zu m-Methyl-p-oxyphenylstyrylketon, das durch Acetylierung, Oximierung und Addition von Br charakterisiert wird. —

m-Methyl-p-oxyphenylstyrylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, ent-

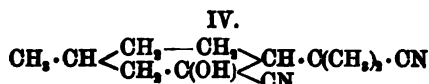
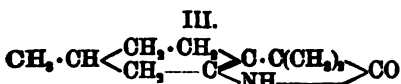
steht durch Erwärmen von 10 g Zimtsäurechlorid mit 6,5 g o-Kresol in 40 g Nitrobenzol u. 20 g AlCl_3 , in geringerer Ausbeute aus 10 g Zimtsäure u. 7 g o-Kresol bei 180–200° mit ZnCl_2 ; rötlichgelbe, perlmutterglänzende Nadeln (aus viel sd. W.), F. 137° (korr.); unl. in k. W. und Lg., l. in ca. 250 Tln. sd. W.; l. in Bzl., A. u. Eg.; swl. in Ä. Unl. in SS., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$, feine, weiße Nadeln (aus A.-W.), F. 72° (korr.); l. in A. u. Bzl., unl. in W. — *Oxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$, rubinrote Krystallmasse (aus Ä.), F. 49° (korr.), l. in A. und Eg., unl. in W. — *Dibromverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{·CHBr·CHBr·CO·C}_6\text{H}_5$ ($\text{OH}(\text{CH}_2)_2$); gelbrote, krystallinische M. (aus Ä.), F. 135° (korr.); l. in A., unl. in W. (Monatshefte f. Chemie 27. 1145–56. 30/11. [15/6.*] 1906. Wien. Lab. für chem. Technol. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

BLOCH.

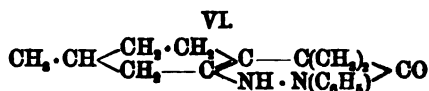
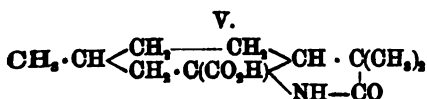
Reginald W. L. Clarke u. Arthur Lapworth, *Reaktionen unter Anlagerung von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen. VI. Teil. Die Einwirkung von Cyankalium auf Pulegon. Die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$* , welche bei der Einw. von KCN auf Pulegon entsteht (Proceedings Chem. Soc. 20. 54; C. 1904. I. 1082), läßt sich leicht in *Menthoncarbonsäure* (I.) überführen. Letztere liefert leicht ein *ungesättigtes Lacton*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (II.), und aus diesem entsteht mit NH_3 wieder die ursprüngliche



Substanz, die deshalb nicht, wie lange angenommen wurde, Cyanmenthon sein kann, sondern ein *Anhydramid* von der Konstitution III. darstellt. Dasselbe entsteht in allen Fällen, in denen man als normales Prod. Cyanmenthon erwarten sollte.



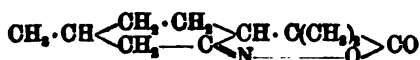
Letzteres entsteht bei der genannten Rk. offenbar als Zwischenprod., bildet dann *Cyanmenthonycyanhydrin* (IV.), das sich auch isolieren ließ, u. aus diesem entsteht durch Hydrolyse eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, die die Konstitution V. haben muß.



Experimenteller Teil. *Menthoncarbonsäureanhydramid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$ (III.). 45 g Pulegon in 75 ccm A. u. 25 g KCN in 30 ccm W. werden gemischt, $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und dann mit 1 Mol. Eg. oder besser Essigester versetzt. Wenn die Fl. homogen geworden ist, wird in W. gegossen. Nadeln aus A. F. 165°, ll. in A., Chlf., Bzl., Eg., wl. in W. und PAe. $[\alpha]_D^{17} = +66,6^\circ$ (0,2515 g in absol. A. zu 25 ccm). Liefert bei der Hydrolyse, langsam mit HCl, schnell mit alkoh. KOH *Menthoncarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (I.). Dieselbe entsteht bequemer nach der für das Anhydramid angegebenen Methode, aber bei 5stdg. Kochen u. ohne den Zusatz von Eg. oder Essigester. Sie wird von dem gleichseitig entstehenden Aminomenthandicarbonsäurelactam (s. unten) durch ihre Leichtlöslichkeit in Bzl. getrennt. Nadeln aus verd. Eg. oder aus Essigester. F. 121°, ll. in A., Bzl., Chlf., Eg., Ä., wl. in W. u. PAe. $[\alpha]_D = -23,0^\circ$ (0,2500 g in absol. A. zu 25 ccm). Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. — *Semicarbason*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{:N}_2\text{H·CO·NH}_2$. Nadeln aus Methylalkohol. F. 188° unter Zers., wl. in A., Chlf., Bzl. — *Pulegenglypyridasinon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_2$ (VI.?). Aus Menthoncarbonsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin.

Nadeln aus A. F. 93°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer PAe. — *Pulegonylisoxasolon*, $C_{11}H_{14}O_2N$ (VII?). Aus Menthoncarbonsäure beim Erhitzen

VII.



VIII.



mit Hydroxylamin in A. Viereckige Platten aus A. F. 113—114°, unl. in Alkali. — *Anhydrid*, $C_{11}H_{14}O_2$ (II). Aus Menthoncarbonsäure beim Kochen mit Acetylchlorid. Kp. 245—247°. Rhombische Krystalle. F. 17,5—18°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18} = +73,6^\circ$ (0,2500 g in absol. A. zu 25 ccm). Riecht nach Cocanüssen. Liefert beim Schütteln mit wss. NH_3 das Anhydramid (s. oben) zurück. — *Cyanmenthoncyanhydrin*, $C_{11}H_{14}ON_2$ (IV). Aus Pulegon und KCN in verd. A. beim Stehen in der Kälte (1 Woche). Sechseckige Platten oder Nadeln aus A. F. 195—197°, ll. in A., Chlf., Ä., swl. in W. und PAe. $[\alpha]_D^{18} = -30,3^\circ$ (0,2806 g in absol. A. zu 25,1 ccm). Liefert beim Erhitzen auf den F. HCN und das Anhydramid der Menthoncarbonsäure. Beständig gegen k., alkoh. KOH und $AgNO_3$ in A. Beim Erwärmen mit alkoh. KOH entsteht ebenfalls das Anhydramid, mit HCl bei 100° dagegen das *Lactam der Aminomenthandicarbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_2N$ (V.). Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von Pulegon mit KCN in alkoh. Leg. (s. oben). Nadelchen aus Eg. F. 237—239° nach vorherigem Sintern, swl. in W., PAe., Bal., Chlf., all. in A., ll. in Eg. Sehr beständig gegen SS ., Alkalien, HNO_3 , etc. Mit HCl bei 180° entsteht u. a. etwas Menthoncarbonsäure.

Löst man 1 Mol. Menthoncarbonsäure in der nötigen Menge Sodalag., versetzt mit einer Lag. von $1\frac{1}{4}$ Mol. KCN u. tropft langsam 1 Mol. verd. H_2SO_4 zu, so erhält man beim Ausschütteln mit PAe. α -Cyanmentholcarboxylacton, $C_{11}H_{17}O_2N$ (VIII). Nadeln aus PAe. F. 48—49°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beständig gegen k. Alkali. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Menthoncarbonsäure. Daneben entsteht β -Cyanmentholcarboxylacton, $C_{11}H_{17}O_2N$, das unl. in PAe. ist. Große Krystalle aus Bal. + PAe. F. 126—127°, all. in Chlf., Bal. und A. Gleiches im chemischen Verhalten der α -Verb. (Proceedings Chem. Soc. 23. 285. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1869—82. Dez. 1906. New-Cross. GOLDSMITHS Coll. Chem. Department.)

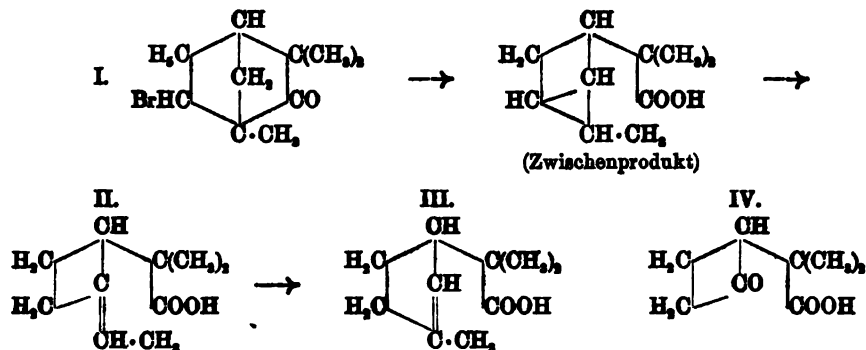
POSNER.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle*. I. F. W. Semmler und K. Bartelt, γ - und α -Fencholensäure. Nach einer Angabe von ČERNÝ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2287; C. 1900. II. 859) soll beim Erhitzen von Bromfenchon mit alkoh. KHO Fencholensäure entstehen; nach den FF. des aus der Säure dargestellten Amids, sowie des Hydrochlorids sollte man hierbei die B. von α -Fencholensäure erwarten. Da diese Säure wegen der schweren Verseifbarkeit ihres Nitrils, das neben β -Fencholensäurenitril aus Fenchonoxim erhalten wird, verhältnismäßig schlecht zu beschaffen ist, so glaubten Vf., sie vorteilhafter aus Bromfenchon darstellen zu können; sie überzeugten sich jedoch davon, daß die auf diesem Wege gewonnene Säure $C_{10}H_{16}O_2$ mit α -Fencholensäure nicht identisch und auch von der β -Fencholensäure verschieden ist, so daß sie einstweilen als γ -Fencholensäure von den isomeren unterschieden wird. Daß sie Derivate liefert, die mit den entsprechenden Verbb. der α -Säure gleichen F. aufweisen, erklärt sich durch ihre leichte Überführbarkeit in α -Fencholensäure.

Bromfenchon, $C_{10}H_{16}OBr$ (I). Durch 24-stdg. Erhitzen von ca. 15 g Fenchon mit ca. 30 g Brom im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur gewonnen (Ausbeute 50%), Kp.₁₀. 125—130°, D₂₀ 1,3005, n_D 1,50605, α_D wechselnd, etwa +10° bis +12° (100 mm-Rohr), liefert bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Einw. einer konz. alkoh. KOH-Lag. auf

dem Wasserbade γ -Fencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$ (II.) als sähliges, im Vakuum unzers. destillierbares Öl, Kp_{10} . 145–146°, D^{20} . 1,0087, $n_D^{20} = 1,47838$, $\alpha_D = +52^\circ 30'$ (die Drehung nimmt bei längerem Stehen, sowie beim Erhitzen mit alkoh. KOH oder Säuren ab). Aus der Mol.-Refraktion folgt, daß die Säure ungesättigt ist. Das aus ihrem NH_4 -Salz durch Erhitzen auf 180° erhaltene Amid schm. bei 113–114° u. ist identisch mit α -Fencholensäureamid, ebenso sind die beim Schütteln der p- u. α -Säure mit konz. HCl entstehenden Hydrochloride identisch. Bei der Reduktion mit HJ und rotem P bei 180° liefert γ -Fencholensäure einen (nicht einheitlichen) *KW-stoff* $C_{10}H_{16}$, bezw. $C_{10}H_{18}$, Kp_{10} . 48°, D^{20} . 0,7794, $n_D = 1,43155$; als Hauptprod. entsteht dabei eine im Vakuum bei etwa 280° sd. Säure. Wird γ -Fencholensäure in benzolischer Leg., der etwas W. zugesetzt ist, mit Ozon oxydiert, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute eine einbasische *Ketosäure*, $C_8H_{12}O_4$ (IV.), als sähfl. Öl, Kp_{10} . 185–187°, D^{20} . 1,121, $n_D = 1,47936$, $\alpha_D = +22^\circ 30'$ (in A.; p = 25); *Semicarbasen* (aus Methylalkohol), F. 192°. Oxydiert man diese Ketosäure in alkal. Leg. mit $KMnO_4$ weiter, so entsteht eine bei 156–157° schm. Säure, die wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern vielleicht ein Gemisch von Dimethylbernsteinsäure und Dimethyltricarballesäure ist.

Aus der in analoger Weise mit Ozon behandelten α -Fencholensäure (III.) entsteht keine Ketosäure, $C_8H_{12}O_4$, sondern ein unter 10 mm Druck bei 140–230°, hauptsächlich bei 200–215° sd. Säuregemisch, dessen Untern. noch aussteht. Ein ähnliches Säuregemisch, jedoch keine Säure $C_8H_{12}O_4$, wird erhalten, wenn man γ -Fencholensäure nach längerem Stehen oder nach vorgängiger Behandlung mit Alkali oder Säuren der Oxydation unterwirft. α - u. γ -Fencholensäure müssen also, da sie verschiedene Oxydationsprodd. liefern, chemisch verschieden sein.



Läßt man auf γ -Fencholensäure (10 g) konz. H_2SO_4 (ca. 30 g) bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20 Minuten lang einwirken, so entsteht ein *indifferent*er Körper $C_{10}H_{16}O_2$, F. 77–78°, Kp_{10} . 122–123°, den OZERNY (a. a. O.) schon in Händen gehabt hat; entgegen seiner Ansicht ist dieser Körper dennoch ein Lacton, das bei mehrfältigem Schütteln mit k. verd. $HNaO$ eine *Oxydihydrofencholensäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, vom F. 105–107° liefert. Beim Behandeln der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ mit verd. H_2SO_4 tritt teils Lactonbildung ein, teils entsteht eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Kp_{10} . 143°, wahrscheinlich α -Fencholensäure. Da aus α -Fencholensäure durch Einw. von konz. H_2SO_4 das gleiche Lacton vom F. 77–78° erhalten wird, so muß man annehmen, daß γ -Fencholensäure bei der Lactonbildung zunächst in die α -Säure umgelagert wird. Die bei der Reduktion des Lactons aus γ -, sowie aus α -Fencholensäure entstehenden Glykole sind identisch, und auch das aus dem Glykol der γ -Fencholensäure darstellbare *Oxyd*, $C_{10}H_{18}O$, stimmt in jeder Beziehung überein mit dem *Fenchol* der α -Reihe.

II. F. W. Semmler, Zur Konstitution des Fenchons. In diesem Abschnitte wendet sich Vf. gegen die von KONDAKOW in dessen Abhandlung: *Zur Chemie der Bornyl- und Fenchylalkohole* (Chem.-Ztg. 30. 497; C. 1906. II. 343) vorgebrachten Bedenken gegen die vom Vf. aufgestellte Fenchonformel (Chem.-Ztg. 29. 1313; C. 1906. I. 358). Einen großen Teil der Einwände KONDAKOWS hält Vf. durch seine inzwischen erfolgten Veröffentlichungen über Abbauprodukt des Fenchons für erledigt; im übrigen aber hält er an der Ansicht fest, daß man aus den Reaktionsprodukten, die durch Einwirkung von PCl_5 oder HCl etc. auf Alkohole, wie Fenchylalkohol, entstehen, nicht ohne weiteres auf die Konstitution des Ausgangsmaterials schließen könne, umso mehr als die Ansicht KONDAKOWS, daß aus sekundären Alkoholen sich mit Vorliebe tertiäre Chloride bildeten, nicht unbedingt zutrifft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 432—40. 9/2. [27/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

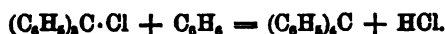
A. E. Tschitschibabin, *Pentaphenyläthan und Hexaphenyläthan*. Da es zur Zeit noch als zweifelhaft gilt, ob das (dimolekulare) Triphenylmethyl mit dem Hexaphenyläthan identisch ist oder nicht, und da ferner auch die Ansichten über die Stabilität des bis jetzt noch unbekannten KW-stoffs $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ weit auseinander gehen, hat Vf. das vor kurzem von GOMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2970; C. 1906. II. 1498) beschriebene *Pentaphenyläthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, einer eingehenderen Untersuchung in der Richtung unterzogen, ob dieser hochphenylierte KW-stoff in Wirklichkeit eine so beständige Verbindung sei, wie sein Entdecker annimmt. Hierbei stellte sich dann heraus, daß diese Substanz Übergangseigenschaften besitzt, die ihr eine mittlere Stellung zwischen den gewöhnlichen „gesättigten“ KW-stoffen u. dem „ungesättigten“ Triphenylmethyl anweisen. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Pentaphenyläthan in der Tat recht beständig; so wird es z. B. bei der Oxydation seiner Eg.-Lsg. mit Chromsäure nur teilweise zu *Triphenylcarbinol* und *Benzophenon* oxydiert, während selbst bei Anwendung überschüssigen Oxydationsmittels nicht unbeträchtliche Mengen unangegriffen bleiben. Aber bei nur wenig erhöhter Temperatur werden die Eigenschaften des Pentaphenyläthans bereits ganz andere. In einer CO_2 -Atmosphäre schmilzt es zwar ziemlich scharf bei 178—179°, in der offenen Capillare dagegen fängt es schon bei 150° zu sintern an und zersetzt sich dann zwischen 160—170° unter Gelbfärbung und Oxydation durch den Luftsauerstoff. Auch beim Erwärmen in Nitrobenzollsg. nimmt es begierig Sauerstoff auf, u. beim Erhitzen der Bal.-Lsg. mit HCl auf 150° tritt vollständiger Zerfall ein unter B. von *Triphenylmethan*, *Triphenylchlormethan* und *symm. Tetraphenyläthan*. — Vf. glaubt, daß bei allen diesen Rkkn. primär sich eine Spaltung in *symm. Tetraphenyläthan* u. *Hexaphenyläthan*:



vollzieht, wozu letzteres dann vom Luftsauerstoff zu 2 Mol. *Triphenylcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$, oxydiert wird, bzw. mit HCl nach folgender Gleichung reagiert:



Das von SCHMIDLIN (S. 257) aus *Triphenylchlormethan* u. dessen β -Magnesiumverb. erhaltene Produkt kann schon wegen seiner Stabilität gegen Luft und Wärme keinesfalls das erwartete Hexaphenyläthan sein; es dürfte vielmehr (worauf auch die Analysenzahlen hindeuten) lediglich noch unreines *Tetraphenylmethan* darstellen, das sich bei der folgenden Kondensation bilden könnte:



Auch gegen die Annahme VORLÄNDERS, daß zwei verschiedene Hexaphenyl-

äthane existieren dürften, sprechen die mitgeteilten Ergebnisse, da es nicht zu erwarten ist, daß die stabile B-Form (das eigentliche Hexaphenyläthan) beim Erwärmen in die labile A-Form (das „Triphenylmethyl“) übergehen wird. — Aus den geschilderten Analogien im Verhalten des Pentaphenyläthans u. des Triphenylmethyls schließt Vf., daß der GOMBERG'sche KW-stoff in Wirklichkeit nichts anderes als Hexaphenyläthan ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 367—69. 9/2. [5/1.] Petrowskoje-Basumowskoja.)

STELZNER.

Emil Votoček u. J. Jelinek, *Über Hydroxylderivate des Malachitgrüns*. Die Vf. haben den Einfluß von Hydroxyl, besw. Alkoxy auf die Nuance des Malachitgrüns untersucht. Die in Betracht kommenden Verbindungen wurden durch Kondensation von Oxaldehyden mit Dimethylanilin und von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Phenolen, besw. Phenoläthern erhalten. — Durch Erwärmen von Anisaldehyd, Dimethylanilin und ZnCl_2 auf dem Wasserbade wurde die *Leukobase* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}$, dargestellt; prismatische Kryställchen aus A., F. 106° , ll. in h. A., l. in Ä., Bzl., Toluol; gibt ein in A. u. Bzl. wl. Pikrat. Bei der Oxydation der Leukobase mit Chloranil in alkoh.-essigsaurer Lsg. entsteht eine grüne, in durchfallendem Licht rote Lsg., die tannierte Baumwolle grün färbt. Eine gleiche Lsg. wird durch PbO_2 + verd. Essigsäure erhalten. Die Färbungen sind gegen Alkalien beständig. — Die aus p-Äthoxybenzaldehyd, Dimethylanilin und ZnCl_2 erhaltene *Leukobase* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}$, krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 125° ; ll. in h. A., wl. in Bzl. u. Lg.; sie gibt ein in A. und Bzl. wl. Pikrat u. zeigt bei der Oxydation das gleiche Verhalten wie die obige Methylverb. — Die aus Piperonal, Dimethylanilin und ZnCl_2 gewonnene *Leukobase* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$, scheidet sich aus A. in Nadeln vom F. 109 bis 110° aus; ll. in sd. Methylalkohol, A., Bzl., wl. in Lg.; liefert ein in A. und Bzl. wl. Pikrat. Die durch seine Oxydation erhaltene blaugüne, in durchfallendem Licht kirschrote Lsg. färbt tannierte Baumwolle grünblau; Alkalien ändern die Färbungen nach längerem Einwirken.

Beim Erwärmen von Tetramethyldiaminobenzhydrol und Anisol mit konz. HCl auf dem Wasserbade wird eine *Leukobase*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}$, erhalten, die von dem eingangs beschriebenen Isomeren verschieden ist; Krystalle, aus Bzl. durch Lg. gefällt, F. 155° ; ll. in h. A., k. Bzl., wl. in Lg.; die bei der Oxydation mit Chloranil erhaltene blaue Lsg. färbt tannierte Baumwolle blaugrün; die Lsg. wird durch Alkalien violett gefärbt.

Die aus Tetramethyldiaminobenzhydrol, Phenetol und HCl dargestellte *Leukobase* schm. bei 165° und gibt mit Chloranil eine blaue, Baumwolle grünstichig blau anfärbende Lsg., die durch Alkalien violett gefärbt wird; sie ist verschieden von der isomeren Base aus p-Äthoxybenzaldehyd. — Die aus dem Hydrol, Guajacol u. HCl gewonnene *Leukobase* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, schm. bei 134 — 135° ; sie gibt mit Chloranil eine blaugüne, grünstichig blau anfärbende Lsg. — Die aus β -Naphthol, dem Hydrol u. HCl dargestellte *Leukobase* krystallisiert nicht u. gab mit Chloranil eine blaue, Baumwolle blau anfärbende Lsg. — *Acetylverb. der Leukobase* $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$. Krystalle aus A., F. 136° . — Protokatechualdehyd, β -Resoreylaldehyd u. β -Naphtholaldehyd geben mit Dimethylanilin keine analysenreinen Leukobasen. Die Leukobase aus Gentisinaldehyd und Dimethylanilin ist verschieden von dem Prod. aus Tetramethyldiaminobenzhydrol u. Hydrochinon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 406 bis 410. 9/2. [9/1.] Prag. Lab. d. böhm. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Rudolf Lambrecht, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Rosanilin und phenylierte Rosaniline* (cf. LAMBRECHT, WEIL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 270; C. 1905. II. 530). Beim Einleiten von H_2S in eine essigsäure, mineralsäure oder neutrale alkoh. Lsg. von Pararosanilin entsteht Paraleukanilin; das Carbthiol ent-

steht durch Umsetzung der Salze mit überschüssigem NH_4SH . Die Rosanilincarbinthiole geben mit Alkalien die Carbinole und lösen sich in überschüssigen Mineralsäuren farblos ohne H_2S -Abspaltung; in Essigsäure entsteht namentlich bei Zusatz von A. unter H_2S -Entw. Fuchsin. Beim Eindampfen der alkoh. Lsgg. oder trockenem Erhitzen auf 140° entstehen, wahrscheinlich nach intermediärer Umlagerung in Rosaniliniumsulfhydrat, chinoid Oxydationsprodd., die mit alkoh. Essigsäure unter S-Abscheidung H_2S entwickeln, also Polysulfidcharakter zeigen. — Bei Vers. zur Darst. des Rosaniliniumsulfhydrats durch Einw. der theoretischen Menge H_2S auf Pararosanilinbase in A.-Bzl. (A. allein wirkt veresternd) entsteht ein chinoides Oxydationsprod. — Die Salze der phenylierten Rosaniline liefern mit NH_4SH keine Carbinthiole, sondern die entsprechenden Leukoverb.

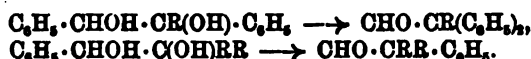
Experimenteller Teil. Das Carbinthiol des Pararosanilins, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$, gibt bei 140° einen metallglänzenden, grünroten Körper. — Das aus einer wss. Lsg. von Neufuchsinchlorhydrat u. Natriumacetat mit NH_4SH erhaltliche Carbinthiol des Neufuchsin, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}$, ist hellrosa, stark elektrisch, sl. in Bzl.; beim Eindampfen der alkoh. Lsg. entsteht eine metallglänzende, grünrote, spröde Substanz. — Eine etwas Eg. oder Benzoesäure enthaltende Lsg. von Pararosanilinbase in A.-Bzl. gibt mit der berechneten Menge von in Bzl. gelöstem H_2S dunkle, metallglänzende, wahrscheinlich alkoholhaltige Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus W. den Krystallalkohol gegen W. austauschen; mit h. verd. SS. entsteht SO_2 u. Fuchsin, verd. Alkalien spalten erst bei längerem Kochen. — Pararosanilinblau gibt mit H_2S in A. Triphenyl-p-leukanilin, ebenso Diphenylaminblau; mit NH_4SH entsteht neben wenig Carbinthiol Carbinol. Die Farbbase des gewöhnlichen Rosanilinblaus liefert eine diphenylierte Leukoverb. — Der Grad der Phenylirbarkeit eines Rosanilins ist durch die Anzahl der Anilinreste gegeben; in den Tolyresten verhindert das zur NH_2 -Gruppe o-ständige Methyl die Phenylierung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 247—55. [8/8.] 1906. München. Chem. Lab. WEIL, u. Wien, Chem. Lab. R. LAM-BRECHT.)

BLOCH.

P. Carré, Über die alkalische Reduktion des p- und m-Nitrobenzophenons. Phenylhydrason des m-Nitrobenzophenons, gelbe Nadeln aus A., F. 116° . p-Nitrobenzophenon, erhalten wie die m-Verb. aus p-Nitrobenzoylchlorid und Bzl. in Ggw. von AlCl_3 ; Ausbeute 83%. Phenylhydrason, orangefarbene Krystalle aus A., F. 142° . — p-Nitrobenzophenon liefert bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Natronlauge in sd. alkoh. Lsg. ein nicht zu trennendes Gemisch von Azo- u. Azoxybenzophenon, welches bei der Einw. von Schwefelammonium in p-Hydrasobenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln aus 80%ig. A., die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, F. 130° , wasserfrei 162° , übergeht. Durch HgO wird die Hydrasoverb. in p-Asobenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, rote Blättchen aus Toluol, F. 219° , swl. in A., Bzl., Eg.; Phenylhydrason, lebhaft rote Krystalle aus A., F. 130° , verwandelt. Wird das Gemisch von Azo- und Azoxybenzophenon weiter mit Zinkstaub u. Natronlauge behandelt, so tritt auch die CO-Gruppe in Rk. m-Nitrobenzophenon liefert unter den gleichen Bedingungen m-Azoxybenzophenon, F. 127 — 128° , welches bei weiterer Einw. von Zinkstaub und Natronlauge tiefgehend zers. wird. Schwefelammonium verwandelt das m-Azoxybenzophenon in eine ölige Verb., welche durch HgO zu m-Asobenzophenon, F. 154 — 155° , oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 34—35. [7/1.*]) DÜSTERBEHN.

Tiffeneau und Dorlenecourt, Umlagerung des Hydrobenzoin: Untersuchung der Alkylhydrobenzoin und einiger trisubstituierter aromatischer Glykole. Die Unfähigkeit der trisubstituierten aromatischen Aldehyde, sich mit den Alkalidisulfiten zu verbinden und SCHIFFsches Reagens zu färben, hatte die Vff. dazu geführt (C. r.

d. l'Acad. des sciences 143. 126; C. 1906. II. 670), die Aldehyde (C_6H_5) $CR \cdot CHO$ und $C_6H_5 \cdot CR_2 \cdot CHO$, welche durch Silberoxyd regelrecht zu den korrespondierenden Säuren oxydiert werden, als Ketone anzusprechen. Die Umwandlung der beiden Glykoltypen ist demnach von einer molekularen Wanderung begleitet und wie folgt zum Ausdruck zu bringen:

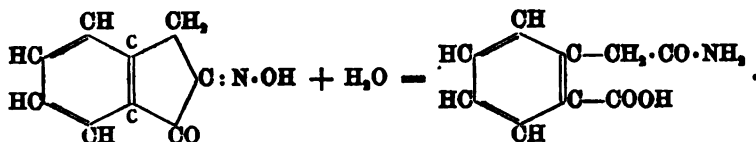


Während jedoch bei den Rkk. des Typus I. die Umlagerung in Aldehyd eine vollständige ist, bildet sich bei den Rkk. des Typus II. der Aldehyd nur in geringer Menge, so daß er lediglich durch Überführung in die korrespondierende Säure charakterisiert werden kann. Die Umlagerung des Hydrobenzoin erscheint demnach nicht mehr als Einzelfall, sondern als eine gemeinsame Eigenschaft aller Glykole, deren aromatisches Radikal sich in der Nähe der widerstandsfähigsten OH-Gruppe befindet (vgl. hierzu S. 160).

Methylhydrobenzoin geht unter der Einw. von sd. 20%ig. H_2SO_4 in α, α -Diphenylpropanal über; Kp_{25} . 187—191°, Kp_{12} . 174—178°, Kp . 301—304°, D^0 . 1,087, liefert bei der Oxydation mittels Ag_2O *Methyldiphenylelessigsäure*, F . 173°, bei der Einw. von C_6H_5MgBr ein Oxyd $C_{17}H_{14}O$ vom F . 121—122°. *Oxim*, F . 123°, liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid ein Nitril vom Kp . 310—313°. *Semicarbazon*, F . 122°. — *Äthylhydrobenzoin* geht unter den gleichen Versuchsbedingungen in α, α -Diphenylbutanal (*Diphenyläthylacetaldehyd*), Kp . 312—316°, über. *Oxim*, F . 128 bis 129°. *Semicarbazon*, F . 167°. Bei der Oxydation mittels Ag_2O liefert der Aldehyd *Äthyldiphenylelessigsäure*, F . 170—171°. — Das *Dimethyldiphenylglykol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(OH)(CH_3)_2$, F . 56°, liefert bei der Behandlung mit sd. 20%ig. H_2SO_4 verschiedene Prodd., unter diesen *Dimethyldiphenylacetaldehyd*, Kp_{14} . 105—110°, der durch Ag_2O zu *Dimethyldiphenylelessigsäure*, F . 78°, oxydiert wird. *Semicarbazon*, F . 176°. — Das *Diäthylphenylglykol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, F . 89°, Kp_{25} . 163 bis 165°, Kp_{760} . 275—280°, verwandelt sich bei der Einw. von sd. 20%ig. H_2SO_4 zum Teil in *Diäthylphenylacetaldehyd*, Kp_{25} . 135—140°, Kp_{760} . 235—238°, D^0 . 0,978. *Semicarbazon*, F . 178—179°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1242—44. [31/12.* 1906].)

DÜSTERBEHN.

Walter Peters, Über Umwandlung des Isonitroso- α -hydrindons in Homophthalamidsäure. Isonitroso- α -hydrindon läßt sich nicht in 1,2-Diketohydrinden und Hydroxylamin zerlegen. Das Oxim wird von HCl u. Essigsäure in der Kälte nicht verändert, in der Hitze unter Dunkelfärbung der Lsg. zersetzt. HNO_3 oxydiert zu Phthalsäure, konz. H_2SO_4 dagegen spaltet den Fünfring auf unter gleichzeitiger BECKMANN'scher Umlagerung der Oximgruppe und B. der von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1203; 27. 2504; C. 87. 756; 94. II. 754) entdeckten Homophthalamidsäure:

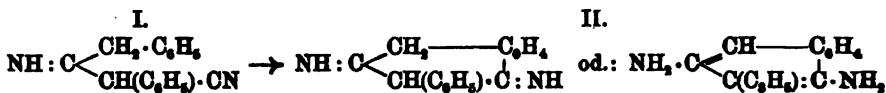


Man trägt 2 g Oxim in 100 g konz., unter 0° abgekühlte H_2SO_4 , läßt über Nacht stehen und gießt die braune Lsg. portionsweise unter beständiger Kühlung in W. Vf. ist es gelungen, die so erhaltene *Homophthalamidsäure*, $C_8H_7O_2N$, durch Sublimation oberhalb 200° im Vakuum bei 17 mm bei geringer Verkohlung in

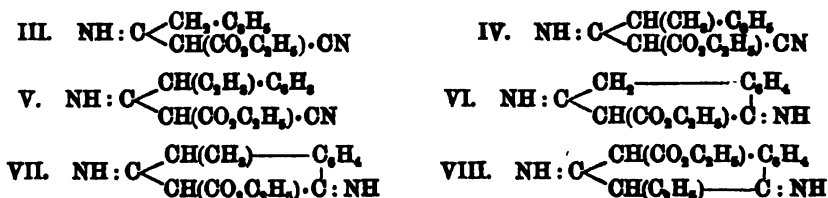
Homophthalimid (F. 223°; vergl. GABRIEL, l. c.) übersuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 240—41. 26/1. 1907. [29/12. 1906.] Leipsig. I Chem. Lab. der Univ.)

VOLLAND.

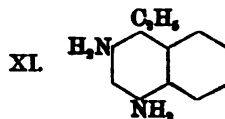
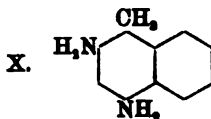
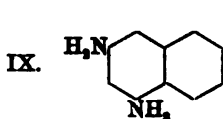
Ernest Francis Joseph Atkinson u. Jocelyna Field Thorpe, *Die Darstellung und Reaktionen von Iminoverbindungen*. II. Teil. *Kondensation von Bensylecyanid unter Bildung von 1,3-Naphthylendiamin und dessen Derivaten*. (Forts. v. J. Chem. Soc. London 85. 1726; C. 1905. I. 592.) Bensylecyanid kondensiert sich mit seiner Na-Verb. unter B. von β -Imino- α -cyan- α,γ -diphenylpropan (I), das beim Behandeln mit H_2SO_4 vollständig in 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin (II) übergeführt wird.



Bensylecyanid läßt sich auch mit der Na-Verb. des Cyanessigesters kondensieren. Hierbei entsteht β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester (III), der mit Natriumäthylat und Jodmethyl oder Jodäthyl β -Imino- α -cyan- γ,γ -phenylmethylbuttersäureäthylester (IV.) oder β -Imino- α -cyan- γ,γ -phenyläthylbuttersäureäthylester (V.) liefert. Aus diesen Verbb. entstehen beim Behandeln mit Schwefelsäure 1,3-Diaminonaphthalin-2-carbonsäureester (VI.), 1,3-Diamino-4-methylnaphthalin-2-carbonsäureester (VII.) und 1,3-Diamino-4-äthyl-naphthalin-2-carbonsäureester (VIII.). Diese Ester geben bei



der Hydrolyse die entsprechenden Carbonsäuren und diese beim Erhitzen über ihren F. 1,3-Diaminonaphthalin (IX.), 1,3-Diamino-4-methylnaphthalin (X.) und 1,3-Diamino-4-äthyl-naphthalin (XI.).



Experimenteller Teil. β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester, $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (III). 23 g Na in 275 g A. werden mit 113 g Cyanessigester u. dann unter Kühlung mit 117 g Bensylecyanid versetzt und 15 Stunden auf dem Wasserbade unter Schütteln erhitzt. Farblose Nadeln aus absol. A.; F. 125°; l. in A. u. Bzl., swl. in PAe., unl. in Sodalg. Daneben entstehen zwei noch nicht aufgeklärte sodal. Nebenprodd.: Verb. $C_{21}H_{18}ON_4$. Farblose mkr. Nadeln aus viel Eg.; F. 335°. Bildet ein krystallinisches K-Salz. Verb. $C_{21}H_{17}ON_5$. Öl, das langsam erstarrt. Nadeln; F. 178°; unl. in Alkali. Die Konstitution des vorher beschriebenen Esters ergibt sich daraus, daß derselbe durch Hydrolyse mit methylalkoh. KOH *Malonsäure* und *Phenyllessigsäure* liefert. — 1,3-Diaminonaphthalin-2-carbonsäureäthylester, $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (VI.). Aus β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureester beim Eintragen in k. konz. H_2SO_4 . Goldgelbe Platten aus Ä.; F. 108°. Wird sehr leicht oxydiert. Sulfat, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$. Farblose Platten aus W. Wird an der Luft und beim Erwärmen in wss. Lsg. gelb. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Farblose Nadeln aus Salzsäure. — 1,3-Diaminonaphthalin-2-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Aus dem Äthyl-

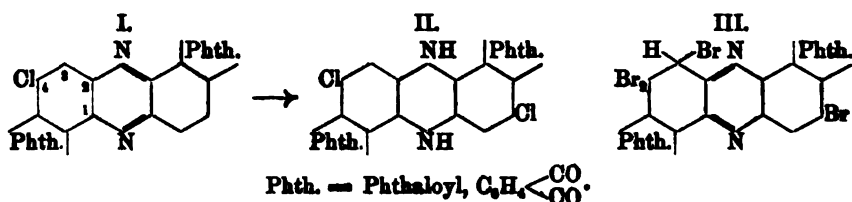
ester beim Kochen mit methylalkoh. KOH. Farblose Nadeln aus 60° warmem W.; F. 85° unter CO₂-Abspaltung. — Kaliumsalz, C₁₁H₉O₂N₂K. Gelber, krystallinischer Nd., ll. in W. Salze mit Säuren konnten nicht erhalten werden. — 1,3-Naphthylendiamin, C₁₀H₈N₂ (IX.). Aus vorstehender Säure beim Erhitzen auf 100°. Kleine Platten aus W.; F. 96°. Diacetylverb. C₁₁H₁₄O₂N₂. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Feine Nadeln aus Eg.; F. 263—265°.

β -Imino- α -cyan- γ -phenylvaleriansäureäthylester, C₁₄H₁₆O₂N₂ (IV.). Aus 10 g β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester mit 1 g Natrium in 12 g A. u. 12 g Jodmethyl unter Kühlung u. schließlichem Erhitzen. Die Behandlung mit Natriumäthylat und Jodmethyl wird noch viermal wiederholt. Nadeln aus A.; F. 92°. Liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH α -Phenylpropionsäure u. Malonsäure (Konstitutionsbeweis). — 2,4-Diamino-1-methylnaphthalin-3-carbonsäureäthylester, C₁₄H₁₄O₂N₂ (VII.). Aus β -Imino- α -cyan- γ -phenylvaleriansäureester und 3 Tln. konz. H₂SO₄ unter Eiskühlung. Orangegelbe Prismen aus Methylalkohol; F. 75°; ll. in k. Ä., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer PAe. Sulfat, C₁₄H₁₆O₂N₂·H₂SO₄. In der Kälte fast farblose, in der Hitze gelbe Krystalle aus Wasser, ll. in h. W., unl. in A. — 2,4-Diamino-1-methylnaphthalin-3-carbonsäure, C₁₃H₁₀O₂N₂. Aus dem Ester mit alkoh. KOH. Farblose Nadeln aus W. Zers. sich bei 155—160°, anscheinend ohne zu schm. — 2,4-Diamino-1-methylnaphthalin, C₁₁H₁₁N₂ (X.). Aus vorstehender Säure beim Erhitzen auf 180°. Weiße Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 65°. — Chlorhydrat, C₁₁H₁₃N₂·2HCl. Weiße Nadeln aus Salzsäure, ll. in W. — Chloroplatinat, C₁₁H₁₃N₂·H₂PtCl₆. Gelbes, krystallinisches Pulver. — β -Imino- α -cyan- γ -phenyl- η -hexylsäureäthylester, C₁₅H₁₈O₂N₂ (V.). Aus β -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureester (10 g), Natriumäthylat (2 g Na) und Jodäthyl (24 g). Diese Behandlung muß viermal wiederholt werden. Kleine Prismen aus Methylalkohol; F. 60°; ll. in Bal. (Trennung von unverändertem Ester). Liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH α -Phenylbuttersäure und Malonsäure (Konstitutionsbeweis). — 2,4-Diamino-1-äthyl-naphthalin-3-carbonsäureäthylester, C₁₄H₁₆O₂N₂ (VIII.). Aus β -Imino- α -cyan- γ -phenyl- η -hexylsäureester u. konz. H₂SO₄ unter Eiskühlung. Gelbe Prismen aus verd. Methylalkohol; F. 63°. — Chlorhydrat, C₁₄H₁₈O₂N₂·2HCl. Fast farblose Nadeln. — 2,4-Diamino-1-äthyl-naphthalin-3-carbonsäure, C₁₃H₁₄O₂N₂. Aus dem Ester beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge. Blättchen aus 60° h. W.; F. 128—130° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) unter Zers. — 2,4-Diamino-1-äthyl-naphthalin, C₁₂H₁₄N₂ (XI.). Aus vorstehender Säure beim Erhitzen auf 150°. Platten aus verd. Methylalkohol; F. 74°. — Chlorhydrat, C₁₂H₁₆N₂·2HCl. Weißes, krystallinisches Pulver aus Salzsäure. — Chloroplatinat, C₁₂H₁₆N₂·H₂PtCl₆. Gelbes, krystallinisches Pulver.

β -Imino- α -cyan- α,γ -diphenylpropan, C₁₆H₁₄N₂ (I.). 11,5 g Natrium werden in 130 g A. gel. und mit 117 g Benzylcyanid $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Farbloser Sirup. Kp₂₀. 274°. Erhitzt man dasselbe Reaktionsgemisch 24 Stdn., so entsteht β -Keto- α -cyan- α,γ -diphenylpropan, C₁₆H₁₃ON (Nadeln aus Bal. + PAe.; F. 86°) und Cyanbensylin, C₁₆H₁₁N₂ (Nadeln aus A.; F. 107°). — 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin, C₁₆H₁₄N₂ (II.), entsteht aus β -Imino- α -cyan- α,γ -diphenylpropan und konz. H₂SO₄ unter Kühlung. Farblose Platten aus Methylalkohol; F. 116°. Färbt sich an der Luft rot, ll. in A. und Bal., wl. in k. Ä., unl. in PAe. Die Legg. fluorescieren blau. Chlorhydrat, C₁₆H₁₆N₂·2HCl. Nadeln aus Salzsäure. Diacetylverb. C₁₆H₁₈O₂N₂. Beim Kochen mit Acetylchlorid. Nadeln; F. 267°. Acetylacetat, C₁₆H₂₀O₂N₂ = C₁₆H₁₃N₂·CO·CH₃, CH₃·COOH. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus absol. A.; F. 185°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 281—83. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1906—35. Dez. 1906. Manchester. Univ.) POSNER.

B. Scholl, H. Berblinger und J. Mansfeld, Untersuchungen über Indanthren

und Flavanthren. III. Über die Halogenderivate des Indanthrens. Im Anschluß an die Unters. von SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3410; C. 1903. II. 1276) und von SCHOLL u. BERBLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3427; C. 1903. II. 1278) haben Vff. sich mit der Darst. gechlorter und gebromter Indanthrene, ausgehend vom Indanthren selbst, beschäftigt. Das von SCHOLL u. BERBLINGER früher (l. c.) angegebene Verf. zur Darst. von *Anthrachinonasin* haben Vff. folgendermaßen vereinfacht: Man trägt 80 g Indanthren („Indanthren A“, vgl. DRP. 135 407; C. 1902. II. 1231) im Verlaufe $\frac{1}{4}$ Stunde in 800 ccm sd. HNO_3 (D. 1,24) ein, erhält die Fl. eine weitere $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden, kühlt ab, filtriert, behandelt den mit W. gewaschenen Nd. einige Min. bei 50° mit 5%ig. Sodalg. und wäscht mit W., A. u. Ä. Bei der Darst. von 4-Monochlorindanthren empfehlen Vff. obiges Asin mit 4–5 Tln. konz. HCl in geschlossenen Gefäße bei 150° möglichst unter Schütteln oder Rühren zur Rk. zu bringen. Das so erhaltene blaue Chlorindanthren läßt sich nun wie Indanthren zu dem entsprechenden Asin, dem grüngelben 4-Monochloranthrachinonasin (L) oxydieren, wobei die Oxydation mit einer HNO_3 der D. 1,285 auf dem sd. Wasserbade durchzuführen ist:



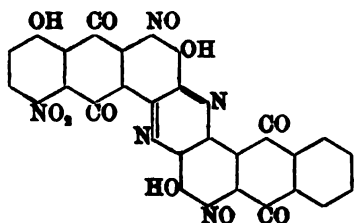
Aus diesem monochlorierten Asin entsteht durch 3-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 180° 4,4'-Dichlorindanthren, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ (II); blaues Pulver mit indanthrenähnlichen Eigenschaften. — Werden 10 g Anthrachinonasin mit 50 g Bromwasserstoffsäure (D. 1,47) 2 Stdn. lang im Rohr auf 150° erhitzt, so bildet sich 4-Monobromindanthren, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$; blaue Nadeln mit kupferrotem Glanze (aus 500 Tln. sd. Chinolin). Indanthren nimmt erst bei 230 – 240° sehr langsam etwas Brom auf. — Das grüngelbe 4-Monobromanthrachinonasin, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, entsteht analog der Darst. des Monochloranthrachinonasins mittels einer HNO_3 der D. 1,285. In konz. H_2SO_4 leichter l. als Anthrachinonasin. Beim 3-stdg. Erhitzen im Rohre mit 5 Tln. HBr (D. 1,47) auf 180° wird 4,4'-Dibromindanthren, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, in nicht ganz reiner Form erhalten. Vers., mehr als 2 Bromatome auf dem oben beschriebenen Wege in das Indanthren einzuführen, führten zu keinen einheitlichen Verbb. (s. nächst. Ref.).

Werden 4 g Indanthren mit 24 g Brom 6 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt mit Eisessig angerieben, das Ungelöste auf dem Filter mit Eg. und Ä. gewaschen und das hinterbleibende dunkelbraune, krystallinische, bromwasserstoffsäure Salz mittels kalter, verd. Sodalg. vers., so erhält man 4,4'-Dibromanthrachinonasin-3,4-dibromid, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_4$ (III), als dunkelgrünes, in organ. Mitteln swl. Pulver. Es wird durch sd. Chinolin unter Abspaltung von HBr u. reduktiver Wiederherstellung des Dihydroasinkernes — vergl. die reduzierende Wirkung sd. Chinoline auf Anthrachinonasin; SCHOLL u. BERBLINGER, l. c. — in 3,4,4'-Tribromindanthren, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_3$, verwandelt. Blaue Nadeln (aus Chinolin). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 320–25. 26/1. [4/1.*] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

B. Scholl u. J. Mansfeld, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren*. IV. Die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Indanthren. Während sd., verd. HNO_3 der D. 1,24 oder konz. HNO_3 der D. 1,4 bei Zimmertemperatur Indanthren

zu Anthrachinonasin oxydieren (vgl. vorstehendes Ref.), wird von siedender, konzentrierter Säure auch Anthrachinonasin angegriffen. Vf. nehmen an, daß die dabei entstehenden Prodd. sich bisweilen auch den durch Oxydation von Halogenindanthrenen gebildeten Halogenanthrachinonasinien beimischen und so die Ursache der Mißerfolge bei den Verss. zur Darst. reiner, höher halogener Indanthrene (vgl. vorstehendes Ref.) werden.

Erhitzt man 1 Teil Indanthren mit der 12—15-fachen Menge konz. HNO_3 (D. 1,4) ca. 12 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden, so entsteht *Nitrodinitrotriacyanthrachinonasin*, $\text{C}_{28}\text{H}_9\text{O}_{11}\text{N}_5 = \text{C}_{28}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2(\text{OH})_2(\text{NO})_2(\text{NO}_2)$, dessen Konstitution



wahrscheinlich nebenstehender Formulierung entspricht. Gelbes, krystallinisches Pulver (aus konz. HNO_3), fast unl. in den üblichen, tiefer sd. Mitteln, ausgenommen sd. Eg., ll. in sd. Nitrobenzol. Konz. H_2SO_4 nimmt es mit rotgelber Farbe auf; verd. NaOH und Na_2CO_3 bilden rote, Wolle in eben solchen Tönen anfärbende Legg., aus denen das Salz durch konz. NaOH als schwarzes Pulver ausgefällt wird. Mit heißer, alkal. Hydrosulfitslg. erhält man eine rote Küpe, die Baumwolle sub-

stantiv weinrot färbt. Werden 5 g obiger Verb. mit verd. Natriumsulfhydratlg. im Überschuß 1 Stde. bei 70—80° turbinert und der von der blaugrünen Leg. getrennte Nd. mit W. und verd. Essigsäure gewaschen, so resultiert *Triaminotriacyindanthren* (*Triaminotriacy-N-dihydroanthrachinonasin*), $\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_3$; schwarzviolette Nadeln (aus sd. Nitrobenzol); wl. in h., verd. NaOH mit violetter Farbe. — Chlorhydrat, krystallinisch, gelb, wl. — Mit alkal. Hydrosulfitslg. von 60—70° entsteht eine orangerote, luftempfindliche Küpe, die wenig Verwandtschaft zur ungebeisten Pflansenfaser zeigt.

Werden 20 g Indanthren mit einem Gemisch von 80 ccm engl. H_2SO_4 und 200 ccm konz. HNO_3 (D. 1,5) 8 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt u. der durch Einrühren in W. erhaltene gelbe Nd. mit W. ausgewaschen, so erhält man neben einem noch nicht isolierten Körper in der Hauptsache das rotgelbe *Tetranitrotetraacyanthrachinonasin*, $\text{C}_{28}\text{H}_9\text{O}_{16}\text{N}_4$ (aus konz. HNO_3). Bildet beim Kochen mit Natriumacetatlg. ein sinnoberrotes, in W. unl. Salz, beim Digerieren mit alkoh. NaOH ein schwarzes, 4-basisches Salz. Durch sd. Anilin werden die Nitrogruppen ganz oder teilweise durch Anilidoreste ersetzt. Die reine Verb. wird im Gegensatz zum Rohprod. durch neutrales oder saures Natriumsulfit nicht verändert (s. Original). Bei mehrstündigem Turbinieren mit verd. Natriumsulfhydratlg. bei 100° entsteht das krystallinische *Tetraaminotetraacyindanthren*, $\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_4$ (aus sd. Nitrobenzol); wl. in h. verd. NaOH mit violetter Farbe; gibt mit alkal. Hydrosulfitslg. eine orangerote Küpe, die wenig Verwandtschaft zur ungebeisten Pflansenfaser zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 326—29. 26/1. [4/1.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.)

VOLLAND.

D. B. Dott, *Die Löslichkeit von Salicin* in W., unter Verwendung eines reinen, bei 201,5° schm. Präparates fand Vf. nahezu 1:24 bei 25°. (Pharmaceutical Journal [4] 24. 79. 26/1. [23/1.])

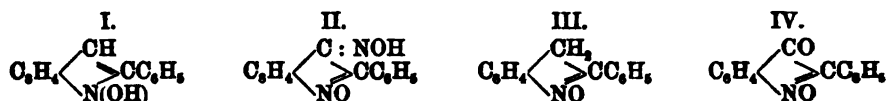
LEIMBACH.

K. Fromherz und W. Meigen, *Zur Kenntnis der Oxime des Methylfurols*. In Anschluß an die Unters. über die quantitative Best. des *Methylfurols* (S. 645) wurden die Oxyme desselben dargestellt. Nach der Vorschrift von GOLDSCHMIDT und ZANOLI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2582; C. 92. II. 705) für das Furoloxim wurde in Ggw. von überschüssigem Alkali ein Gemisch des syn- u. anti-Oxims erhalten, das dicke Prismen aus Lg. vom F. 51—52° bildet. Durch wiederholtes Um-

krystallisieren wurden daraus Nadeln vom F. 110°, die *syn*-Form, isoliert, während aus den Mutterlaugen immer wieder der Körper vom F. 51° gewonnen wurde. Die beiden Formen scheinen demnach ein großes Bestreben zur B. von Mischkrystallen zu haben, so daß die partielle Trennung nur durch Umlagerung der unbeständigen *anti*-Form möglich wird. — *syn*-Oxim des *Methylfurols*, $C_5H_5O_2N$, entsteht ferner durch Behandeln des Gemisches mit gasförmigem HCl in äth. Lsg. und Zerlegen des HCl-Salzes mit Soda, F. 112°. Mit Phenylisocyanat liefert es in Ä. *Carbanilido-methylfurfur-syn-aldoxim*, $C_{11}H_{11}O_3N_2$, hellgelbe Krystallschuppen vom F. 101° (unter Aufschäumen), welche leicht in Methylbrenzschleimsäurenitril und Diphenylharnstoff zerfallen. Aus der äth. Mutterlauge wird die farblose Form, F. 106°, in nicht ganz reinem Zustande gewonnen, in welche die gelbe beim Lösen in w. Ä. ebenfalls übergeht. Diese Verbb. sind analog denen des Furols. Vers., aus dem Gemisch der Oxime mittels Phenylisocyanat die *anti*-Form zu isolieren, hatten keinen Erfolg; denn neben den *syn*-Verbb. wurden zwar Körper von verschiedenen FF. erhalten, keine aber entsprach der entsprechenden Verb. des Furols; auch konnte durch NaOH immer nur das *syn*-Oxim zurückgehalten werden. Der Eintritt der CH_3 -Gruppe in das Furo! macht also die *anti*-Form sehr zersetzlich, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, was daran erinnert, daß reines Furfur-*anti-aldoxim* mit Tolylisocyanat die *syn*-Form des Additionsprod. gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 403—6. 9/2. [23/1.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. der phil. Fak.)

FRANZ.

A. Angeli und F. Angelico, *Über das Oxyphenylindol*. Das bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 255; C. 1904. I. 1356) beschriebene *Oxyphenylindol* (Formel I.) liefert (1,5 g) in Pyridin mit 3 g Benzoylchlorid das entsprechende *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{15}O_2N$, weiße Krystalle (aus A.), an der Luft sich rosa färbend, F. 100°. Auf Zusatz des Indols (1 Mol.) und von Amylnitrit (1 Mol.) unter Kühlung zur alkoh. Lsg. von Na (1 Atom) entsteht das Na-Salz des *Nitrosooxyphenylindols* (Formel II.), das der tautomeren Form III. des Oxyindols entspricht.



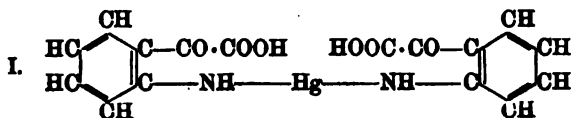
Die freie Nitrosoverb., $C_{14}H_{11}O_2N$, aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch CO_2 oder Essigsäure, bezw. auch direkt in saurer Lsg. ($NaNO_2$ + Essigsäure) erhältlich, glänzende Blättchen, F. 240°, bildet in w. Acetanhydrid ein *Acetylprod.*, $C_{16}H_{13}O_2N$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 140°, u. mit C_6H_5COCl ein *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{15}O_2N$, dünne Nadeln (aus A.), F. 163° unter Zers. — *Äthylester*, $C_{16}H_{14}O_2N$. B. beim Kochen der alkoh. Lsg. von 0,2 g Na und 2,1 g Phenylindol mit 1,6 g C_2H_5J am Rückflußkühler bis zur sauren Rk. Krystalle (aus PAe.), F. 96°. Unter gleichen Bedingungen bildet auch das Oxyphenylindol anscheinend einen *Ester*, Öl, der beim Erhitzen mit absol. A. bei 160° zu *Phenylindol*, $C_{14}H_{11}N$, reduziert wird. Das Nitrosooxyphenylindol wird durch mäßige Reduktionsmittel, wie absol. A. (im Einschlußrohr bei 160°), Hydroxylaminchlorhydrat oder Hydrasinsulfat in *Nitrosooxyphenylindol*, $C_{14}H_{11}ON_2$, F. 259°, u. durch stärkere Reduktionsmittel, wie Zn + Essigsäure oder Zn + NH_4Cl in β -*Aminophenylindol*, $C_{14}H_{13}N$, F. 180° unter Zers., übergeführt. Dieses letztere entsteht auch beim Kochen der ammoniakalischen Lsg. der Nitrosoverb. mit $(NH_4)_2S$ oder auch bei der Reduktion des Esters mit Zn + Essigsäure. Bei vorsichtigem Zusatz von 1,5 g Chromsäure zur sd. Lsg. von 5 g Nitrosooxyphenylindol in Essigsäure wird eine chinonartige Verb. (Formel IV.), $C_{14}H_9O_2N$, rote Blättchen (aus A.), F. 186°, sublimierbar, leicht flüchtig mit A., Bal.- etc. Dämpfen, erhalten. Liefert mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat bei Ggw. alkoh.

KOH Nitrosophenylindol, $C_{14}H_{11}ON$, sowie mit Zn + Essigsäure eine Verb. $C_{14}H_{11}ON$, grünliche Blättchen (aus Bal.), F. 225°, anscheinend ein β -Oxyphenylindol. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 761—67. 16/12. 1906.) ROTR-Cöthen.

Walter Peters, *Über die Quecksilbersalze des Isatins und 1,3-Diketohydrindens*. Im Anschluß an die Arbeit von HANTZSCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2717; C. 1902. II. 696) über zwei strukturisomere Quecksilbersalze der Cyanursäure hat Vf. versucht, vom Isatin und 1,3-Diketohydrinden je zwei strukturisomere Salze darzustellen, die sich durch die verschiedene Bindung des Metalles unterscheiden würden. Hierbei hat sich gezeigt, daß Isatinquecksilber nur in der Stickstoffform erhalten werden konnte, während bei dem 1,3-Diketohydrinden der Rest $HgCl$ in die Methylengruppe seiner Mononatriumverb. eintrat. Das zum Vergleich dienende Isatinsilber (vgl. LAURENT, J. f. pr. Chem. [2] 35. 106; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2093) wurde als Sauerstoffsalz erkannt, da es beim Digerieren mit NaOH Silberoxyd abscheidet.

Isatinquecksilber, $C_{12}H_6O_2N_2Hg$, läßt sich nach 5 verschiedenen Methoden darstellen: 1. Man digeriert Isatin (1 Mol.), in Eiswasser, neutralisiert es mit Barytwasser (fast $\frac{1}{2}$ Mol.) und gibt sofort Sublimatlg. (etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol.) hinzu. Freies Isatin gibt mit $HgCl_2$ keine Verb. — 2. Eine mittels Eis abgekühlte, alkoh. Isatinlg. wird mit Barytwasser und sogleich hinterher mit wss. Mercuriacetatlg. versetzt. — 3. Die sd. alkoh. Lsg. des Isatins wird mit einer konz. wss. Mercuriacetatlg. versetzt. (Ausbeute 95%.) — 4. Man läßt die alkoh. Isatinlg. über frisch gefälltem HgO unter öfterem Umschütteln 1 Tag lang stehen. — 5. Gibt man zu einer äth. Isatinlg. unter völligem Wasserausschluß eine äth. Kaliumalkoholatlg., so erhält man *Isatinkalium*, $C_{12}H_6O_2NK$; dunkelrotviolett, in A. l. Salz, das von W. zers. wird. Eine eiskalte, alkoh. Lsg. desselben wird mit einer alkoh. $HgCl_2$ -Lsg. zur Rk. gebracht. Das in so verschiedener Weise erhaltene Hg -Salz ist dunkelrot, von Seidenglanz, ll. in k. Pyridin und h. Eg. mit roter Farbe, wl. in sd. W. (unter Zers.). Für die Stickstoffbindung spricht die Löslichkeit des Salzes in NaOH oder KOH; die dabei erhaltene gelbe Lsg. deutet darauf hin, daß das im trockenen Zustande rote Salz eine chemische Veränderung erlitten hat.

Um den Grund des eben erwähnten Farbumschlages zu erforschen, löste Vf. 1 g frisch dargestelltes Hg -Salz in einer wss. Lsg. von 0,5 g KOH (gut 4 Mol.), ohne zu erwärmen, neutralisierte mit der berechneten Menge 10%ig. H_2SO_4 (4,4 g) und saugte den entstandenen Nd. sofort ab. Das Filtrat zeigte bald den Farbumschlag von Grün nach Gelb, da H_2SO_4 die Aminophenylglyoxylsäure zu Isatin kondensierte. — *Quecksilberaminophenylglyoxyldure*, $C_{12}H_{11}O_4N_2Hg + 2H_2O$ (I.),

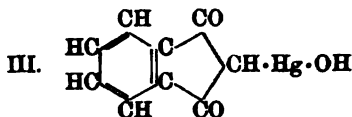
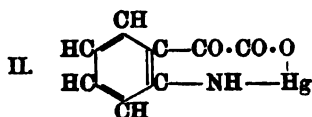


bildet seidenglänzende, weiße bis hellgraue Blätter, l. in Pyridin mit gelber Farbe, in verd. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 und

Essigsäure mit gelber, bald orange werdender, in kalter $NaOH$, NH_3 u. Na_2CO_3 -Lsg. mit schwachgelber Farbe. Ist sehr hygroskopisch, verliert bei 100° Krystallwasser, bei höherem Erhitzen tritt Zers. unter Dunkelrotfärbung ein.

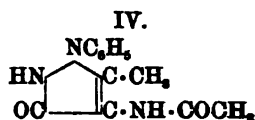
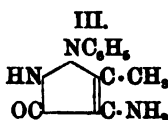
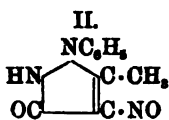
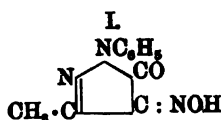
Leitet man in eine alkal. Isatinquecksilberlg. (B. eines Kaliumquecksilbersalzes) CO_2 ein, so erhält man ein *aminophenylglyoxylsaures Quecksilber von Anhydridcharakter*, $C_{12}H_9O_4NHg$ (II.); glänzende, beinahe schwarze Körner, die ein dunkelbraunes Pulver liefern. — Versetzt man eine Lsg. des 1,3-Diketohydrindens in einem Gemisch gleicher Teile absol. A. und Ä. unter Luftabschluß mit einer äth. Natriumalkoholatlg. und fällt die wss. oder alkoh. Lsg. des erhaltenen roten Natriumdiketohydrindens mit überschüssigem $HgCl_2$, so resultiert das *Mercurichlorid*

des 1,3-Diketohydrindens, $C_8H_6O_2ClHg$; hellgelbes Salz, ll. in Pyridin, wl. in NaOH. Läßt man das Chlorid 2 Tage lang mit Sodalg. stehen, so scheidet sich das

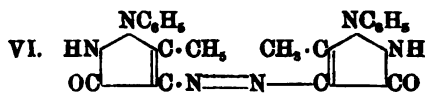
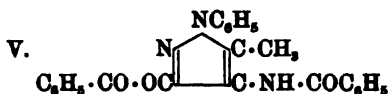


weiße *Mercurhydroxyd* des 1,3-Diketohydrindens, $C_8H_6O_2Hg$ (III), aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 235—40. 26/1. 1907. [29/12. 1906.] Leipzig. I. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

A. Michaelis, *Untersuchungen über 3-Pyrazolone*. (Fortsetzung von LIEBIGE Ann. 338. 267; C. 1906. I. 1159.) Im Gegensatz zu den 5-Pyrazolonen, welche durch HNO_3 in rotgelbe *Isanitrosoverbb.* (I.) verwandelt werden, liefern die 3-Pyrazolone grüne *Nitrosoverbb.* (II.), welche beständige gelbe Chlorhydrate bilden und durch Oxydation in stark saure *Nitropyrazolone*, durch Reduktion in sehr beständige *Aminoderivate* (III.) übergehen. Letztere, den aromatischen Aminen sehr ähnlich, kondensieren sich mit Aldehyden im molekularen Verhältnis, mit Ketonen im Verhältnis von 2 Mol.-Gew. Aminopyrazolon zu 1 Mol.-Gew. Keton unter Wasseraustritt zu sehr hochschm. Verbb. Durch Erhitzen mit organischen SS. werden alkalilösliche Säureamide (IV.), mit Säurechloriden alkalionlösliche Diacylderivate



(V.) gebildet, indem das Pyrazolon in der Hydroxylform reagiert. Mit Thionylchlorid entstehen Thionylamine, mit Phenylsenföl und CS_2 Harnstoffderivate, mit HNO_3 äußerst beständige Diazoniumsalze. Letztere gleichen wieder ganz den aromatischen Diazoverbb., kuppeln mit Aminen u. Phenolen u. auch mit Pyrazolonen selbst, im letzteren Falle unter B. eines wahren Asopyrazolons (VI.). Methylierung



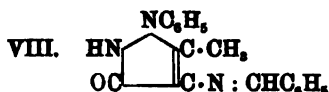
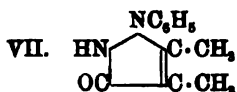
des Phenylmethylamino-3-pyrazolons führt zu Dimethylaminopyrazolon u. Dimethylamino-3-antipyrin. Durch P_2S_5 wird Phenyl-5-methyl-4-asobenzol-3-pyrazolon zu bereits bekanntem Asobenzolpyrazol reduziert.

4,5-Dialkyl-3-pyrazolone (VII.) entstehen durch Kondensation von Alkylacetessigestern mit Acetylphenylhydrazin durch $POCl_3$. Die daraus gewonnenen 3-Antipyrine bilden neben den normalen auch basische jodwasserstoffsäure Salze (2 Mol.-Gew. Antipyrin auf 1 Mol.-Gew. HJ). Die 3-Pyrazolone reagieren stets in der Hydroxylform.

1. Über die Nitroso- und Aminoderivate der 3-Pyrazolone. (Bearbeitet von Paul Kotelmann.) a) Zur Darst. des 1-Phenyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolons (II.) werden 174 g 3-Phenylmethylpyrazolon in Eg. mit 70 g in W. gel. $NaNO_2$ versetzt und nach einigen Stunden abgesaugt. Malachitgrüne Prismen aus Essigester, F. 159°, bei starkem Erhitzen zers., ll. in A., Chlf., Essigester, l. in Eg., Toluol, Ä., unl. in W., l. in konz. SS. und Alkalien. Gibt die LIEBERMANNsche Rk. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_3O_2 \cdot NO \cdot HCl$, gegen W. beständige, gelbe Nadelchen, F. 206°. — 1-Phenyl-5-methyl-4-nitro-3-pyrazolon. Man gibt zur Eisessiglg. der

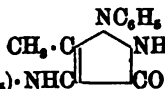
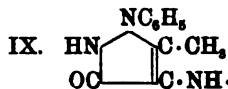
Nitroverb. bei Wasserbadwärme konz. HNO_3 , bis die dunkelrote Lsg. hellgelb wird, und fällt mit W. Schwach gelbe Krystalle, F. 222° , unl. in W. u. verd. SS., l. in verd. Alkalien mit gelber Farbe.

1-Phenyl-5-methyl-4-amino-3-pyrazolon (III.). Am besten werden 203 g Nitroso-3-pyrazolon mit 2 l 30% Essigsäure u. 800 ccm A. zur Emulsion angeschüttelt, dann langsam Zinkstaub eingetragen. Die entfärbte Fl. wird in eine alkoh. Lsg. von 110 g Benzaldehyd filtriert, mit Wasser gefällt, der abgesaugte Nd. mit verd. HCl zerlegt und die Base nach Entfernung des Benzaldehyds durch genaue Neutralisation mit NaOH abgeschieden. Weiße Blättchen aus Chlf. , F. 182° , l. in A., Bzl. , Chlf. , wl. in W., Ä., Lg., ll. in verd. SS. und Alkalien. Reduziert k. Fehling'sche Lsg. , w. ammoniakal. Silberlsg. — Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$. Weiße Blättchen, F. 222° . — Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, braungelbe Nadeln, F. 195° (zers.). — *1-Phenyl-5-methyl-4-benzylidenamino-3-pyrazolon* (VIII.). Aus Amino-3-



pyrazolon und Benzaldehyd. Gelbliche Kryställchen, F. 248° . — *1-Phenyl-5-methyl-4-anisylidenamino-3-pyrazolon*, bläuliche, wl. Blättchen, F. 245° . — *1-Phenyl-5-methyl-4-cinnamylidenamino-3-pyrazolon*, gelbe Blättchen, F. 232° . — *Verb. mit Acetophenon* (IX.). Man erwärmt 2 Stdn. 2 Tle. Amino-3-pyrazolon in verd. NaOH mit 1 Tl. Acetophenon in alkoh. Lsg., fällt mit W., hebt das überschüssige Acetophenon ab und säuert an. Feine, gelbe Nadeln, F. 296° , wl. in A., Ä., Chlf. , unl. in W. Durch w. verd. S. leicht in die Komponenten spaltbar. — *Verb. mit Benzophenon*, gelbe Blättchen, F. 301° . — *Verb. mit Brenstraubensäure*, analog den vorigen. Weiße Blättchen, F. 299° .

1-Phenyl-5-methyl-4-acetylamin-3-pyrazolon (IV.), durch Kochen des Amins mit Eg. Weiße Nadeln, F. 233° , ll. in A., Ä., w. W., konz. SS. u. Alkalien. — *1-Phenyl-5-methyl-4-formylamino-3-pyrazolon*, weiße Nadelchen, F. 197° , l. in W. u. A. — *1-Phenyl-5-methyl-4-benzoylamino-3-benzoylpyrazolon* (V.). Durch Schütteln des Amins (3 g) mit Natronlauge u. Benzoylchlorid (5 g). Farblose Krystalle aus verd. A., F. 176° , ll. in A., Chlf. , l. in Ä., Lg., unl. in W., verd. SS. und Alkalien. — *1-Phenyl-5-methyl-4-benzolsulfamino-3-benzolsulfonylpyrazolon*, entsteht in entsprechender Weise. Wasserhelle Krystalle, F. 171° , wl. in A., l. in Essigester. — *1-Phenyl-5-methyl-4-thionylamino-3-pyrazolon* (X.), durch Kochen der Base (5 g) mit 3 g Thio-



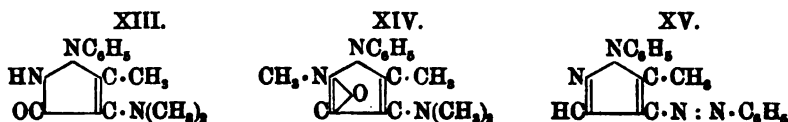
nylchlorid in Benzollsg. bis zum Aufhören der Salzsäureentw. oder durch Einw. von Thionylanilin in Eg. Gelbe Blättchen, F. 125° , ll. in Bzl. , Chlf. , wl. in Lg. Durch wss. Alkalien wird es schnell zers., nicht durch W. — *Phenylsulfoharnstoff*, aus dem Amin mit Phenylsenföl in A. Krystallkrusten, F. 221° , wl. in A., Chlf. , unl. in Ä., l. in Alkalien. — *Symmetrischer Sulfoharnstoff* (XI.), durch Kochen des Amins mit CS_2 und A. Weiße Kryställchen, F. 265° , wl. in A., Chlf. .

Diazoniumchlorid. Die salzsaure Lsg. der Base wird diazotiert, eingedampft, der Rückstand mit Chlf. ausgezogen, letzteres verdampft. Farblose Nadeln, bei 120° zers., ll. in W. — *1-Phenyl-5-methyl-4-azo-β-naphthol-3-pyrazolon*, aus der Diazo-verb. u. β -Naphthol in alk. Lsg. Gelbrote Blättchen, F. 215° . Andere Phenole und Amine reagieren analog. — *1-Phenyl-5-methyl-4-azo-3-pyrazolon* (VI.), aus der Diazo-verb. und dem Aminopyrazolon (dem Pyrazolon? Der Ref.) in Natronlauge.

Über das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_2O_2 \cdot 2HCl$ (hellrote Blättchen, F. 128°), gereinigt, bildet es ein nicht deutlich kristallinisches, gelbrotes Pulver, F. 160°, ll. in A., SS., Alkalien, unl. in W. — *1-Phenyl-5-methyl-4-jod-3-pyrazolon* (XII), aus dem Diazoniumchlorid mit Jodkalium. Gelbliche Kryställchen, F. 207°, aus A.



1-Phenyl-5-methyl-4-dimethylamino-3-pyrazolon (XIII), durch Methylierung des Aminopyrazolons mit Alkali und 2 Mol.-Gew. CH_3J . Verfilzte, weiße Nadeln, F. 188°; ll. in A., Chlf., Bzl., verd. SS. und Alkalien, l. in Ä., Lg., swl. in W. — *1-Phenyl-5-methyl-4-trimethylammoniumjodid-3-pyrazolon*, aus dem Amin mit Kalilauge und überschüssigem CH_3J . Weiße Blättchen F. 216°, ll. in A., verd. SS., Alkalien, wl. in W. — *1-Phenyl-2,5-dimethyl-4-dimethylamino-3-pyrazolon* (*Dimethylamino-3-antipyrin*; *3-Pyramidon*) (XIV.), durch Erhitzen des Dimethylamino-3-pyrazolons mit CH_3J im Wasserbade und nachfolgendes Übersättigen mit NaOH oder besser aus dem Amino-3-pyrazolon und Dimethylsulfat. Gelbweiße Nadeln, F. 74°, aus Bzl., ll. in W., A., Chlf., Bzl. Weniger giftig als das 5-Pyramidon. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt, bläut Jodsäurestärkekleister, reduziert $AgNO_3$, $PtCl_4$. — *1-Phenyl-2,5-dimethyl-4-trimethylammoniumjodid-3-pyrazolon* (*Jodmethylat des Dimethylamino-3-antipyrins*), durch 12-stünd. Erhitzen der vorigen Verb. mit CH_3J auf 100°. Weiße Blättchen, F. 126°, ll. in W., A.



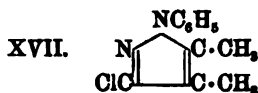
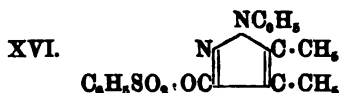
b) *1-p-Tolyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolon*. Die p-Tolylverb. entsprechen in Darst. und Konstitution den Phenylverb. Hellgrüne Krystalle, F. 167°, l. in A., Chlf., wl. in Eg. In verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe l. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N_2O_2 \cdot HCl$. Feine, gelbe Nadeln, F. 235°. — *1-p-Tolyl-5-methyl-4-nitro-3-pyrazolon*, weiße Nadeln, F. 190°. — *1-p-Tolyl-5-methyl-4-amino-3-pyrazolon*, weiße Krystalle, F. 249°, viel schwerer l. als die Phenylverb. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N_2O_2 \cdot HCl$, F. 291°, wl. in W. und A.

Benzylidenverb., $C_{11}H_{11}N_2ON : CHC_6H_5$, farblose Krystalle, F. 233°. — *Anisylidenverb.*, $C_{11}H_{11}N_2ON : CHC_6H_4OCH_3$, weiße, wl. Krystalle, F. 235°. — *Cinnamylidenverb.*, $C_{11}H_{11}N_2ON : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, hellgelbe Prismen, F. 217°. — *Acetophenonverb.*, $(C_{11}H_{11}N_2ONH_2)(C_6H_5)_2$, Blättchen, F. 302°. — *Benzophenonverb.*, $(C_{11}H_{11}N_2ONH_2)(C_6H_5)_2$, weiße Blättchen aus A., bei 305° zers. — *Brennstraubensäureverb.*, $(C_{11}H_{11}N_2ONH_2)(C_6H_5)_2COOH$, weiße Kryställchen, bei 303° zers. — *Acetyl-amino-3-pyrazolon*, $C_{11}H_{11}N_2ONHCOCH_3$, ll. Nadeln, F. 244°. — *4-Benzoylamino-3-benzoylpyrazolon* (analog V.), farblose Nadeln, F. 193°. — *4-Benzolsulfamino-3-benzolsulfonylpyrazolon*, F. 159°. — *Phenylsulfoharnstoff*, mikrokristallin, F. 220°. — Das Diazoniumchlorid des *1-Tolyl-5-methyl-4-amino-3-pyrazolons* liefert mit β -Naphthol die Verb. $C_{11}H_{11}O_2N_4$, rote Krystalle, F. 228°, aus Eg.

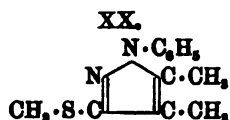
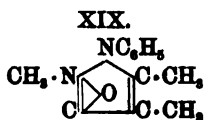
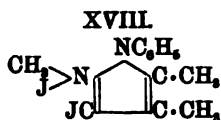
2. Über das 1-Phenyl- und 1-p-Tolyl-5-methyl-4-azobenzolpyrazol. (Bearbeitet von Paul Kotelmann.) 1-Phenyl-5-methyl-4-azobenzol-3-pyrazolon (LIEBIGS Ann. 338. 230; C. 1905. I. 1155; vgl. auch Ber. Dtsch.-Chem. Ges. 39. 1954; C. 1906. II. 346) wird nach dem Verf. von ANDREOCCHI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. Ref. 648) zu *1-Phenyl-5-methyl-4-azobenzolpyrazol* (XV.) reduziert, indem man es (10 g) mit P_2S_5 (25 g) bis zum Aufhören der H_2S -Entw. auf 230° erhitzt,

die Reaktionsmasse mit Pottaschelsg. auskocht und schließlich mit Chlf. aufnimmt, Goldgelbe Blättchen, F. 111—112°, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_4 \cdot HCl$, rote, wenig beständige Nadeln, F. 138°. — *1-p-Tolyl-5-methyl-4-oxo-benzolpyrasol*, entsprechend der Phenylverb. erhalten. Gelbrote Krystalle aus Lg., F. 102°, l. in A., wl. in Ä., Bzl. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{16}N_4 \cdot HCl$, gelbrote Nadeln, F. 156°.

3. Über in 4-Stellung alkylierte 3-Pyrazolone (bearbeitet von Alex. Drews). a) *1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon* (VII.), aus Methylacetessigester, Acetylphenylhydrazin und PCl_5 (LIEBIGS Ann. 338. 274; C. 1905. I. 1160). Weiße Nadeln aus Eg., F. 254°; DD. 6,82 gef., 6,51 ber.; wl. in A., l. in h. Eg., verd. Säuren, Alkalien. — *1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-benzolsulfo-pyrazolon* (XVI.), aus der vorigen Verb. mit Benzolsulfochlorid und Alkali. Farblose Nadeln, F. 97°. — *1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-chlorpyrazol* (XVII.), durch Erhitzen des Pyrazolons (5 g) mit $POCl_3$



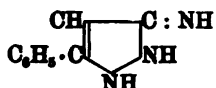
(12 g) im Rohr auf 210°. Weiße Krystallmasse, F. 34°; Kp_{15} . 181°; ll. in A., Ä., starker HCl , unl. in Natronlauge, mit Wasserdampf flüchtig. — *Jodmethylat des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-jodpyrazols* (XVIII.), aus dem Chlorpyrazol durch Erhitzen mit CH_3J auf 100°. Weiße Nadeln, F. 217°. — *Methyl-3-antipyrin* (XIX.). Durch 12-stdg. Erhitzen des Pyrazolons mit CH_3J auf 100° entsteht das jodwasserstoffsäure Salz, welches mit starker Natronlauge zerlegt wird; die freie Base wird mit Chlf. ausgeschüttelt. Weiße Blättchen, F. 97°; ll. in W., Chlf., A., wl. in Lg. Mit $FeCl_3$ -Lsg. tritt Rotfärbung ein. — Das Jodhydrat, $C_{15}H_{15}N_3OJ$, weiße Nadeln vom F. 176°, verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus W. in die Verb. $C_{14}H_{14}N_3O_2J$ (= 2 Antipyrin + 1 HJ), F. 75°. — Pikrat, beim Zusammenbringen gleicher Moleküle der Komponenten in Ä.; gelbe Nadeln, F. 103°; ll. in h., wl. in k. W. — *Methyl-3-antipyrinchlorid*, $C_{15}H_{15}N_3Cl$; durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Methyl-3-antipyrin mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 107°. F. 94°, sehr hygroskopisch. — *Methyl-3-thiopyrin*, (Konstitution analog XIX.), durch Zusatz von KSH zur wss. Lsg. des jodwasserstoffsäuren Jodpyrazols oder Antipyrinchlorids. Weiße Krystalle, F. 103°; ll. in h., wl. in k. W. Schweflige S. gibt mit der konz. wss. Lsg. einen gelben Nd. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}N_3SJ$, weiße Krystalle, F. 175°, l. in A. und h. W. — *1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-thiomethylpyrasol* (*Methylpseudo-3-thiopyrin*) (XX.), geht beim Erhitzen der vorigen Verb. im Vakuum über. Weiße Nadeln, F. 40°; Kp_{20} . 205—208°; unl. in W., l. in A., verd. SS.



b) *1-Phenyl-4-äthyl-5-methyl-3-pyrazolon* (Konstitution analog VII.). Aus Äthylacetessigester, Acetylphenylhydrazin und $POCl_3$ wie oben. Weiße Nadeln, F. 172°; l. in A., Bzl., Eg., verd. Säuren u. Alkalien. — *Benzolsulfoverb.* $C_{15}H_{15}N_3O \cdot SO_2C_6H_5$, Nadeln, F. 74°. — *3-Chlorpyrazol*, $C_{15}H_{15}N_3Cl$, schwach gelbe Nadeln, F. 92°. — *Jodmethylat des 3-Jodpyrazols*, $C_{15}H_{15}N_3J$, F. 196°. — *Äthyl-3-antipyrin*, $C_{15}H_{15}N_3O$, weiße Prismen aus Lg., F. 64°. — Jodhydrat, $C_{15}H_{15}N_3O \cdot HJ$, F. 175°. Geht durch Umkrystallisieren aus Wasser über in die Verb. $C_{16}H_{16}N_3O_2J$, F. 130°. — Pikrat, $C_{15}H_{15}N_3O \cdot C_6H_5(NO_2)_2 \cdot OH$; gelbe Krystalle, F. 83°; ll. in A., h. W., wl. in k. W. — *Äthyl-3-thiopyrin* (Konstitution analog XIX.), weiße Nadeln, F. 120°. — *Jod-*

methylat, $C_{11}H_{16}N_2S$, CH_3J , F. 106° ; ll. in h., wl. in k. W. — Äthyl-3-pseudothiopyrin, durch Dest. der vorigen Verb. im Vakuum. Farbloses Öl, $K_{p_{11}}$ 160–165°. (LIEBIGS Ann. 350. 238–329. 31/12. [5/9.] 1906. Rostock. Univ.-Lab.) MEISENHARTER.

Ch. Moureu und I. Lazennec, *Kondensation der Hydrazine mit den Acetylnitrilen. Allgemeine Methode zur Synthese der Pyrazolonimine.* (Vgl. S. 25.) Die Acetylnitrile, $R \cdot C \equiv C \cdot CN$, reagieren in alkoh. Lsg. mit den Hydrazinen unter B. von Pyrazolonimininen. So entsteht aus dem Phenylpropionsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CN$, und Hydrazinhydrat das 5-Phenyl-3-pyrazoloniminin



(nebenstehend), F. $125-126^\circ$, F. des Chlorhydrats $78-80^\circ$, des Chlorplatinats 225° unter Zers., des Pikrats $202-203^\circ$ (korr.), welches bereits von SEIDEL aus Cyanacetophenon und Hydrazinhydrat dargestellt worden ist. Der Körper ist gegen Verseifungsmittel, z. B. gegen konz. HCl bei 150° , sehr beständig. Entsprechend seiner Konstitution liefert das a. Diphenylhydrazin, $NH_2 \cdot N(C_6H_5)_2$, bei der Einw. auf Cyanacetophenon kein Pyrazolonimin, sondern das bereits von SEIDEL erhaltene Diphenylhydrason, $(C_6H_5)_2N:N:C(C_6H_5) \cdot CH_3 \cdot CN$ oder $(C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CN$, F. 148° , welches beim Erhitzen mit konz. HCl Acetophenon abspaltet. — Da bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylpropionsäurenitril und Cyanacetophenon der gleiche Körper gebildet wird, so muß das Cyanacetophenon hier in seiner Enolform reagieren. — Die Pyrazolonimine sind basische Körper, welche Chlorhydrate, Chlorplatinats und Pikrate bilden.

Dargestellt wurden aus Hydrazin und Phenylhydrazin einerseits und Amyl-, Hexyl- und Phenylpropionsäurenitril andererseits die folgenden Verbb. 5-Amyl-3-pyrazoloniminin, F. 41° , $K_{p_{11}}$ 205–208° (korr.), F. des Pikrats $142-144^\circ$. — 2-Phenyl-5-amy-3-pyrazoloniminin, $K_{p_{11}}$ 231–233° (korr.), D_{20}^{25} 1,047. — 5-Hexyl-3-pyrazoloniminin, F. 32° , $K_{p_{11}}$ 214–217° (korr.). — 5-Phenyl-3-pyrazoloniminin (s. o.). — 2,5-Diphenyl-3-pyrazoloniminin, F. $127-129^\circ$, F. des Chlorplatinats $153-155^\circ$ unter Zers.; das Chlorhydrat wird durch viel W. dissoziiert. Bereits von SEIDEL aus Cyanacetophenon und Phenylhydrazin dargestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1239–42. [31/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die Bildung von Indasylderivaten aus der o-Hydrazobenzoesäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. II. 611.) Nachzutragen ist folgendes. Verb. $C_{14}H_8O_2N_2 \cdot O \cdot COC_6H_5 \cdot H_2O$, F. 185° , ll. in A. u. Aceton, fast unl. in Bzl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1275–78. 20/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Über das Verhalten der Gruppierung N·C·N gegen Acylierungsmittel.* (II. Mitteilung.) In Fortsetzung seiner I. Mitteilung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3112; C. 1904. II. 1315) und bezugnehmend auf die hierher gehörigen Arbeiten von A. WINDAUS und F. KNOOP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; C. 1905. I. 1142), A. REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3415; C. 1905. II. 1596), A. HANTZSCH u. O. SILBERRAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 84; C. 1900. I. 456) u. C. BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2618; C. 1906. II. 1440) hat Vf. das Verhalten von Ringsystemen, die mehr als 2 Stickstoffatome enthalten und obiger Gruppierung entsprechen, gegen Benzoylchlorid untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß Tetrazol, dessen Darstellungsweise verbessert wurde (s. u.), in Pyridinlsg. mit Benzoylchlorid neben einer dunkelgelben, bisher nicht krystallisierten Verb. unter N-Abspaltung den Dibenzoylharnstoff liefert. Benzoylchlorid erschüttert demnach ringförmige Verbb. sogar in der Kälte stärker als Permanganat, welche Eigenschaft Vf. durch die geringe Neigung des Stickstoffs, sich direkt mit O zu verbinden, erklärt. Zugleich ergibt sich aus dem Vers., daß

Tetrazol, soweit die B. von Dibenzoylharnstoff in Frage kommt, nach dem Symbol

$\text{CH} \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \text{H} \\ \text{N} = \text{N} \end{array}$ reagiert (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 287. 248; C. 95. II. 602). —

Benzoylchlorid allein bildet mit Tetrazol beim Erwärmen unter N-Entw. Dibenzoylhydrazin. Die Aussicht, auf diesem Wege unter Ablösung der Methingruppe zum Dibenzoylbuzylen zu gelangen, scheint somit versperpt zu sein.

Gibt man zu einer Suspension von 100 g ungereinigtem *Formasylcarbonsäureester* (mit geringer Abänderung nach der Vorschrift von E. BAMBERGER, J. f. pr. Chem. [2] 65. 125; C. 1902. I. 994) dargestellt, s. Original) in 400 g absol. A. 80 g Amylnitrit u. läßt bei Zimmertemperatur ein Gemisch von 120 g absol. A. und der gleichen Menge konz. H_2SO_4 Zutropfen, so entsteht *äthylschwefelsaurer Diphenyltetrazolumcarbonsäureester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_8$; so lange, glänzende Nadeln (aus h. A.), F. 214—215° unter Dunkelfärbung. Geht durch längeres Erhitzen der wss. Lag. in das von H. v. PECHMANN u. P. RUNGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2926; C. 95. I. 43) beschriebene Betain (F. 161°) über. Zwecks Überführung in das bisher in reinem Zustande schwer zugängliche Tetrazol wird 1 Tl. des Äthylsulfats, in der 40-fachen Menge W. gel., in einem emaillierten Kessel durch eine Dampfchlange auf 75° erhitzt und nun verd. HNO_3 , enthaltend 6% Tl. HNO_3 und KMnO_4 -Lag., langsam sugetropft. Von letzterer wird bei 75—80° innerhalb 12—15 Stdn. so lange zugesetzt, bis die Violettfärbung bestehen bleibt (10—11 Tle.). Die filtrierte und ausgewaschene Fl. wird nach Entfernung der H_2SO_4 mittels Bariumnitratlag. bis auf 30 Tle. Fl. eingedampft und mit $\frac{1}{2}$ Tl. AgNO_3 versetzt. Das aus h. W. unter Zusatz von HNO_3 umgelöste *Tetrazolsilber* wird mit HCl digeriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und aus Essigester umgelöst.

Benzoylierung des Tetrazols. Werden 5,6 g Tetrazol in 110 g Pyridin gel., innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. bei guter Kühlung mit 50 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt u. nach 24 Stdn. mit W. verd., so fällt auf Zusatz von verd. HCl *Dibenzoylharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (F. 210°, aus Aceton nach Zusatz von wenig Pyridin). Die in der Mutterlauge enthaltene rotgelbe Verb. konnte nicht krystallinisch erhalten werden. — Erhitzt man $\frac{1}{2}$ g pulverisiertes Tetrazol mit 2,5 g Benzoylchlorid ca. 3 Stdn. im Wasserbade oder besser über freier Flamme und läßt die M. bis zur Zers. des Benzoylchlorids mit Sodalg. stehen, so bleibt als Rückstand *Dibenzoylhydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$; Nadeln (aus A.), F. 237°.

Die Benzoylierung von 1,2,4-Triazol (mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade) ergab gleichfalls neben nicht isolierten Aufspaltungsprodd. Dibenzoylhydrazin. Vers. mit 1,2,3-Triazol verliefen negativ u. führten in der Kälte mit oder ohne Verdünnungsmittel glatt zum beschriebenen *Benzoyltriazol*; Nadeln (aus h. PAe.), F. 106—107°. Läßt man Benzoylchlorid auf die Pyridinlg. des Triazols reagieren, so geht wie bei der Benzoylierung des Tetrazols ein Teil der Substanz in eine gelbe, amorphe Verb. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 114—19. 26/1. [2/1.] Leipsig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) VOLLAND.

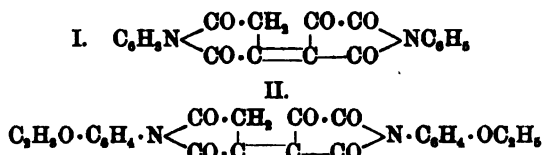
E. E. Blaise und H. Gault, *Untersuchungen in der Pyranreihe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1261—64. 20/12. 1906. — C. 1906. I. 1105.) DÜSTERBEHN.

H. Gault, *Untersuchungen in der Pyranreihe. II. Kondensation des Oxalessigesters mit den cyclischen Aldehyden.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. I. 1105.) Nachzutragen ist folgendes. Die Kondensation der cyclischen Aldehyde mit Oxalessigester führt auch bei Verwendung von 2 Mol. des letzteren nicht zu den erwarteten Arylbisoxalsäureestern, sondern — mit Ausnahme des

Salicylaldehyds — zu den Ketoarylparaconsäureestern, so daß also stets nur 1 Mol. Oxaleessigester in Rk. tritt. Die Kondensation wird mittels gasförmiger HCl oder mit Hilfe von Diäthylamin ausgeführt; im letzteren Falle bildet sich das Diäthylaminsalz des betreffenden Ketoarylparaconsäureesters, welches auch aus dem Ester und Diäthylamin in alkoh. Lsg. erhalten werden kann und durch Schütteln mit 20%ig. H_2SO_4 glatt in den freien Ester und Diäthylaminsulfat zerlegt wird.

Ketophenylparaconsäureäthylester, $C_{15}H_{12}O_6 = C_6H_5OOC \cdot CH \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot C_2H_5$, farblose Krystalle aus A., F. 104–105°, unl. in W., l. in A. und Ä., wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Diäthylaminsalz, $C_{15}H_{11}O_6 \cdot C_4H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C[O \cdot NH_2(C_2H_5)] : C \cdot COOC_2H_5$, farblose Krystalle, F. 160° unter Zers., unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. — *Ketoanisylparaconsäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_6$, farblose Krystalle aus Bzl., F. 96°, unl. in W., ll. in A. und Ä., zwl. in Bzl. Diäthylaminsalz, $C_{14}H_{13}O_6 \cdot C_4H_{11}N$, farblose Krystalle aus A., F. 160° unter Zers., unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. — *Keto-o-nitrophenylparaconsäureäthylester*, $C_{15}H_{11}O_7N$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 115°, l. in den Alkalicarbonaten. Diäthylaminsalz, $C_{15}H_{10}O_7N \cdot C_4H_{11}N$, kleine, schwach gelbe Krystalle, F. 165° unter Zers. — *Keto-m-nitrophenylparaconsäureäthylester*, farblose Krystalle aus Bzl., F. 96°. Diäthylaminsalz, schwach gelb gefärbte Krystalle aus verd. A., F. 165° unter Zers. — *Keto-p-oxyphenylparaconsäureäthylester*, $C_{15}H_{10}O_6$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 184°, l. in Alkalicarbonaten. Diäthylaminsalz, Krystalle aus verd. A., F. 165° unter Zers. — *Salicylidemonoxaleessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5OOC \cdot CO \cdot (COOC_2H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus äquimolekularen Mengen Oxaleessigester u. Salicylaldehyd in Ggw. von Piperidin oder Diäthylamin oder HCl-Gas, Krystalle aus verd. A., F. 91°, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Wird die Kondensation mit Hilfe von HCl-Gas ausgeführt, so entsteht zunächst ein Chlorhydrat des Esters, $C_{15}H_{16}O_6 \cdot HCl$. Krystalle aus PAe., F. 98°, ll. in h. A. und Ä. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1264–75. 20/12. 1906. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Siegfried Ruhemann, *Xanthoxalanil und seine Analogen*. Vf. hat kürzlich (J. Chem. Soc. London 89. 1236; C. 1906. II. 1117) gezeigt, daß das durch Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxalester und Acetanilid entstehende gelbe Prod. die Zus. $C_{20}H_{15}O_6N_2$ und die Konstitution I. hat. Er findet jetzt, daß



gestellte Konstitutionsformel. Bei der Reduktion mit Zinkstaub entstehen aus diesen Verbb. farblose Prodd., die näher untersucht werden sollen.

Xanthoxalo-m-xylylid, $C_{24}H_{20}O_6N_2$ (Konstitution analog I.). Aus Natriumäthylat in trockenem Bzl., Oxalsäureäthylester u. Acet-m-xylylid in Bzl. beim mehrtägigen Stehen. Gelbe Platten aus Eg., zwl. in h. Eg.; F. ca. 244° unter Zers. — *Xanthoxalo-ψ-cumidil*, $C_{26}H_{24}O_6N_2$. Aus Natriumäthylat, Oxalester und Acet-ψ-cumidil. Gelbe Prismen aus h. Eg., zwl. in h. Eg.; F. ca. 250° unter Zers. — *Xanthoxalo-β-naphthylalanil*, $C_{28}H_{26}O_6N_2$. Analog aus Acet-β-naphthalid. Bronzefarbige Platten aus Nitrobenzol; F. ca. 290° unter Zers. — *Xanthoxalo-p-äthoxylanil*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$ (II.). Analog aus Phenacetin. Orange gelbe Platten aus Nitrobenzol; F. ca. 260° unter Zersetzung.

Erwärmt man Xanthoxalanil mit verd. Kalilauge, so scheidet sich Anilin ab.

Die wss. alkal. Lsg. liefert beim Ansäuern *Diamilaconitsäure*, $C_{15}H_{16}O_4N_2 = C_5H_5 \cdot (COOH)(CONHC_2H_5)_2$. Farblose Nadeln aus A.; F. 199–220° nach vorherigem Erweichen. Liefert bei weiterer Hydrolyse mit Salzsäure Anilin und Aconitsäure. *Di-m-xylyldilaconitsäure*, $C_{27}H_{24}O_4N_2 = C_5H_5(COOH)(CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2)_2$, entsteht analog aus Xanthoxalo-m-xylylidil. Farblose Nadeln aus A.; F. 196–197° unter Zers. Setzt man zu einer sd. Lsg. von Xanthoxalo-m-xylylidil Zinkstaub bis zur Entfärbung und versetzt die filtrierte Lsg. mit W., so erhält man eine Verb. $C_{24}H_{20}O_4N_2$. Farblose Platten aus verd. A.; F. 160–161°; ll. in A. Die Lsg. gibt mit $FeCl_3$ tiefviolette Färbung. (Proceedings Chem Soc. 22. 284. 23/11. 1906; J. Chem. Soc. London 89. 1847–52. Dez. 1906. Cambridge. GONVILLE u. CAINS College.) POSNER.

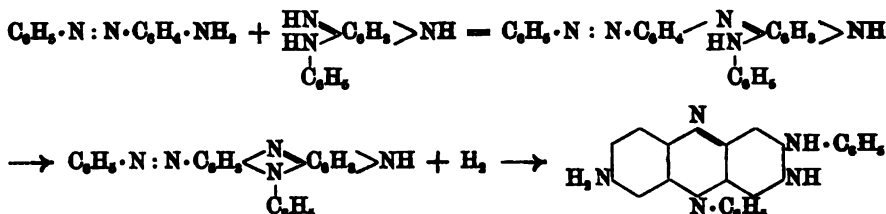
A. Hantzsch u. O. Denstorff, Berichtigung zu F. Feists Mitteilung über Pyronhydrobromide. (Vgl. FEIST, S. 49.) 1. Da die Zus. der von FEIST und BAUM beschriebenen Verb. $(C_7H_5BrO_2)HBr$, die als Monobromdimethylpyronhydrotribromid bezeichnet wurde, nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so liegt in dem von den Vff. isolierten Dimethylpyronhydrotribromid das erste stabile Hydrotribromid eines Pyrons vor. — Für die Unters. der Vff. (LIEBIGS Ann. 349. 1; C. 1906. II. 1197) hatten die Arbeiten von FEIST und BAUM nur nebensächliche Bedeutung, die Vff. glaubten daher nicht, auf letztere Bezug nehmen zu müssen. — 2. Eine besondere Erwähnung über die Addition und Substitution von Halogen etc. bei Pyronen schien bei der allgemeinen Kenntnis dieser Rkk. nicht erforderlich. — 3. Hinsichtlich des Einflusses, den der Eintritt von Brom in das Pyronmolekül auf die Basizität ausübt, halten Vff. an ihren früheren Ansichten fest. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 241–43. 26/1. [2/1.]) SCHMIDT.

D. B. Dott, Der Schmelzpunkt von Cotarnin, $C_{15}H_{15}NO_3 + H_2O$, liegt, ob man es mit der HNO_3 - oder der $MnO_2-H_2SO_4$ -Methode aus Narkotin gewinnt, bei 125°. Beim Schmelzen tritt Zers. ein. Wenn früher der F. 100° angegeben wurde, so erklärt sich das aus der Unbeständigkeit der Base, die den F. überhaupt zu einem unsicheren Kriterium macht. Die Unbeständigkeit beruht wohl auf der Leichtigkeit der Wasserabspaltung. (Pharmaceutical Journal [4] 24. 78–79. 26/1. [23/1.]) LEIMBACH.

L. Knorr und Heinrich Hörlein, Notiz über das Verhalten des Chlorokodids bei der Reduktion. In Ergänzung ihrer Mitteilung über das Pseudokodein (S. 352) machen Vff. noch darauf aufmerksam, daß bereits VONGERICHTEN und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1591; C. 1903. II. 53) diese Base (neben anderen Prodd.) beim Behandeln von Chlorokodid mit verd. Mineralsäuren erhalten haben. In derselben Abhandlung erwähnten VONGERICHTEN u. MÜLLER ferner, daß dem Chlorokodid auch mittels Na + A. das Halogen entzogen werden kann. Eine analoge Beobachtung hat übrigens auch F. ACH gemacht, der bei der Reduktion des Chlorokodids eine bei 126° schm., von ihm Desoxykodein genannte Base erhielt. — Vff. stellten fest, daß die betreffende Rk. am besten bei Anwendung von Zinkstaub + HCl oder Na + A. gelingt; die neue Base krystallisiert aus Ä. in derben, aus verd. Methylalkohol in schimmernden, häufig sechseitigen Blättchen der Zus. $C_{15}H_{21}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$; bei 100° sintert die Substanz unter Wasserverlust langsam zusammen, bei 126° schm. sie unter Aufschäumen. Das getrocknete Desoxykodein erstarrt glasig und ist nicht zur Krystallisation zu bringen; die Salze krystallisieren dagegen gut, das Chlorhydrat z. B. aus A. in derben Prismen vom F. ca. 165° unter Aufschäumen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 376–77. 9/2. [16/1.] Jena. Chem. Inst d. Univ.) STELZNER.

Ph. Barbier u. P. Sisley, Über eine Bildungsweise der symmetrischen Safranine. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 858; C. 1906. II. 1767.) Die Kondensation der

p-Aminoazokörper unter dem Einfluß der Hitze liefert ausschließlich symm. Safranine. — Durch 1stdg. Erhitzen von 20 g p-Aminoazobenzol und 23 g p-Aminoazobenzolchlorhydrat mit 100 g Phenol auf 140–150°, Entfernen des Phenols durch Wasserdampfdest., Ausfällen des Farbstoffs durch NaCl und Umkrystallisieren des Rohprod. erhält man das symm. *Anilinophenosafranin*, $C_{22}H_{19}N_5 \cdot 2HCl$. Schwarzes, mikrokristallinisches, bronzartig reflektierendes Pulver, welches Seide u. gebeizte Baumwolle in blavioletten Tönen färbt. Zur Erklärung der Rk. kann man annehmen, daß sich das eine der beiden Aminoazobenzolmoleküle in Anilinochinondiimid umlagert, und daß dieses mit dem zweiten Mol. p-Aminoazobenzol zunächst unter Abspaltung von NH_3 reagiert, worauf unter dem Einfluß der Chinongruppe H austritt, welcher die Azobindung sprengt und die Safraninbildung beendet:



Die Darst. dieses Anilinophenosafranins aus symm. Phenosafranin und Anilin gelingt nicht.

In analoger Weise entsteht aus 22 g p-Aminoazo-o-toluol, 20 g p-Aminoazo-o-toluolchlorhydrat und 100 g Phenol bei 200° das symm. *Tolusafranin*, $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$, braunrote, metallisch reflektierende Krystalle, l. in W. mit intensiv roter, in A. mit stark dichroitisch roter Farbe. — Aus 23 g p-Aminoazobenzolchlorhydrat, 25 g Benzolazo- α -naphthylamin und 100 g Phenol bildet sich bei 180° das symm. *Naphthophenosafranin*, $C_{21}H_{18}N_4 \cdot HCl$, braune, schwach bronzartig reflektierende Nadeln, l. in W. mit fuchsinroter, in A. mit stark dichroitisch roter Farbe, färbt Seide und gebeizte Baumwolle in mehr blautichigen Tönen, als die Pheno- und Tolusafranine. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1278–82. 20/12. 1906.) DÜSTERBERG.

Ph. Barbier und P. Siale, *Neue Bildungswiese der unsymmetrischen Safranine*. Die p-Diaminoazokörper kondensieren sich unter dem Einfluß der Hitze mit den Monaminen zu a. Safraninen. So erhält man durch 8-stündiges Erhitzen von 28 g p-Diaminoazobenzolchlorhydrat und 13 g Anilinchlorhydrat mit 150 ccm 94%ig. A. im Rohr auf 160–170° das a. *Anilinophenosafranin*, $C_{24}H_{21}N_5 \cdot 2HCl$. Mikrokristallinisches, metallisch reflektierendes Pulver, swl. in NaCl-Lsg., färbt Seide u. gebeizte Baumwolle mit blavioletten Tönen. Die B. des a. Anilinophenosafranins dürfte sich, wie bei der B. des symm. Isomeren, in der Weise vollziehen, daß der p-Diaminoazokörper in der p-Chinonform mit dem Monamin reagiert u. der dabei freiwerdende H die B. des Safranins vollendet. Neben dem a. Anilinophenosafranin bildet sich gleichzeitig eine geringe Menge eines anderen, in NaCl-Lsg. ll., ebenfalls zu den a. Phenosafraninen gehörenden, roten Farbstoffes, dessen Chlorhydrat kleine, dunkelgrüne Krystalle bildet. — Aus 30 g p-Diaminoazotoluolchlorhydrat, $(CH_3)_2(NH_2)C_6H_3 \cdot (N : N) \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2(NH_2) \cdot 2HCl$, 15 g o-Toluidinchlorhydrat und 150 ccm 94%ig. A. entsteht in analoger Weise a. *Tolusafranin*, $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$, metallisch reflektierende Krystalle, l. in W. mit lebhaft roter, in A. mit etwas dichroitisch roter Farbe, färbt Seide u. gebeizte Baumwolle mit prächtig blautichigen roten Tönen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1282–85. 20/12. 1906.) DÜSTERBERG.

Physiologische Chemie.

Konr. Wedemeyer, Über das Canariöl. Vf. schlägt für das von C. SCHÄDLER (Technologie der Fette und Öle, S. 779) erwähnte Javamandelöl von Canarium commune L. den Namen „Canariöl“ vor. Die Samen dieses Baumes enthalten 68,6% Fett, der extrahierte Rückstand 34,65% Protein. Das extrahierte Canariöl ist schwach gelb gefärbt, von angenehmem, mildem Geschmack und beginnt unter $+15^{\circ}$ fest zu werden. D_{40}^{20} 0,8953, Hehnerzahl 95,5, RMZ. 0,1, VZ. 193,5, Jodzahl 64,7, SZ. 22,8, AZ. 8,4. Unverseifbares 0,42%. Fettsäuren: E. $37,2^{\circ}$, F. $40,4^{\circ}$, Sättigungszahl 191,1. Eine Verfälschung des Mandelöles von Prunus amygdalus mit Canariöl ließe sich durch die Jodzahl erkennen. Das Canariöl könnte als Ersatz für Mandelöl, sowie als Speiseöl dienen. Seine Natronseife ist rein weiß. (Seifensiederzeitung 34. 26. 9/1. Bremen.) HAHN.

W. Schneidewind, D. Meyer u. F. Münter, Über Enzyme. Unter Verwendung einer Diastase von MERCK und einer aus gekeimter Gerste gewonnenen frischen Diastaselsgg. wurde die Beeinflussung des Enzyms durch verschiedene Substanzen in Bezug auf seine Versüßungsfähigkeit studiert. Hiernach schädigten A. und Ä. die Diastase sehr stark, und zwar um so mehr, je länger die Prodd. ihrer Einw. ausgesetzt wurden. Frisch bereitete Diastaselsgg. zeigten stets eine weit stärkere Wrkg. als die mit A., bzw. Ä. erhaltenen Fällungsprodd., mochten letztere reich oder arm an N sein. Das gleiche gilt auch für die mit Ammoniumsulfat hergestellten Präparate. Es erscheint daher unmöglich, durch chemische Fällungsmittel Präparate herzustellen, von deren Wrkg. man auf die Zus. des Enzyms schließen könnte. Einen sehr günstigen Einfluß auf die Enzyme übten Eiweißstoffe, Pepton und Asparagin aus. Gegen die Annahme, daß diese Körper die Diastase vor der Zers. durch proteolytische Enzyme, die ihre steten Begleiter sind, schützen, spricht die günstige Wrkg. der Amide. Schwache SS., wie Essigsäure, Citronensäure, übten in ganz kleinen Mengen (0,001%) einen geringen günstigen Einfluß aus, sind aber schon in Mengen von 0,01% sehr schädlich. Außerordentlich günstig wird die Wrkg. der Diastase durch Alkalichloride beeinflusst. Hiermit hängt wohl zum Teil auch der günstige Einfluß zusammen, welchen sie, speziell auch Chlornatrium, auf das Wachstum der Pflanzen ausüben. In kleinen Mengen wirken auch sehr günstig die Monophosphate und Aluminiumsulfat; etwas größere Mengen (1–2%) von Calciumsulfat und Aluminiumsulfat vernichteten die Wrkg. der Enzyme vollständig. (Landw. Jahrb. 35. 911–22. 15/1. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

A. J. J. Vandevelde, Über einige enzymatische Reaktionen, eine kritische Studie. Vf. kritisiert die Arbeiten von A. FISCHER, RUSSOW, MER u. a. über die Reservestoffe der Pflanzen, die mit seinen Untersuchungen nicht immer in Einklang zu bringen sind. Er bespricht dann die Arbeiten über die *Bhaktikatalase*, die Enzyme der Milch und besonders seine Unters. über die chemischen Hämolyse, über die schon früher (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. 17. 253; Chem.-Ztg. 29. 565. 975; 30. 296; C. 1904. I. 592; 1905. II. 173. 1135; 1906. I. 1678) referiert worden ist. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 21. 21–33. Jan. 1907. [20/12. 1906.] Gent. Städt. Lab.) PROSKAUER.

Eduard Strasburger, Zu dem Atropinnachweis in den Kartoffelmollen. Vf. teilt mit, daß bei seinen Verss., die von V. GRAEFE u. K. LINSBAUER (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 366–71; C. 1906. II. 1276) zitiert werden, u. gegen die H. LINDE-

MUTH (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 428—35; C. 1907. I. 232) Stellung nimmt, das Atropin von H. Klinger auf physiologischem Wege festgestellt wurde. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 599—600. 24/1. 1907. [26/12. 1906].) BRAHM.

J. Stoklass, A. Ernest u. Karl Chocónaký, *Über die anaerobe Atmung der Samenpflanzen und über die Isolierung der Atmungensysteme*. Vff. geben eine zusammenfassende Übersicht der in den letzten 5 Jahren veröffentlichten Arbeiten (C. 1903. I. 725; II. 797; 1904. I. 48. 487. 961). Die Verss. zum Nachweis der Entstehung von Milchsäure bei anaerober Gärung von Zuckerrüben, Kartoffeln, Gurken, Bohnen, Wicken, Äpfel werden näher beschrieben. Die Hauptprodd. bei der anaeroben Gärung verschiedener Organe der Samenpflanzen sind A. und CO_2 , nebenbei entsteht eine gewisse Menge Milchsäure. Der anaerobe Stoffwechsel der verschiedenen Organe der Samenpflanzen ist im wesentlichen identisch mit der alkoh. Gärung. Auch die Intensität der aeroben u. anaeroben Atmung erfrorener Pflanzenorgane wurde bestimmt. Es wurde gefunden, daß Zymase, bezgl. Lactaridase durch das Gefrieren nicht zerstört wird. Das Bestehen derselben ist nur so kurz, daß sie nicht mehr isoliert werden können. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die anaerobe Atmung der erfrorenen Organe der Samenpflanzen, und zwar des Blattwerkes, sowie der Wurzel der Zuckerrübe und der Knollen der Kartoffel, eine alkoh. Gärung ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 542—52. 24/1. 1907. [14/12. 1906].) BRAHM.

B. Heinze, *Über die Stickstoffassimilation durch niedere Organismen*. Die Bedeutung der *Alinitbakterien*, bei denen auch Vf. keine N-Bindung nachweisen konnte, liegt nach Vf. wahrscheinlich in ihrer Fähigkeit, Organismenelweiß abzubauen und intensive B. von NH_3 zu verursachen. Auch bei *Pilsen* konnte eine ausgesprochene N-Assimilation nicht festgestellt werden; sie und die *Algen* spielen indessen insofern eine allem Anschein nach sehr wichtige Rolle, als sie den eigentlichen N-Sammlern organische und anorganische Nährstoffe verfügbar machen. Chlorophyllgrüne Bodenalgae (Chlorella-Arten) vermochten unter den Versuchsbedingungen keinen elementaren N zu fixieren; Rohkulturen von *Nostoc* zeigten dagegen eine geringe N-Bindung. Nach Vf. ist es ziemlich sichergestellt, daß *Nostoc* zur N-Bindung befähigt ist. Bemerkenswert ist, daß diese Fähigkeit in Nährböden mit KH_2PO_4 nicht, wohl aber in solchen mit K_2HPO_4 u. am stärksten in den Nährböden mit K_3PO_4 zutage trat.

Ausgedehnte Verss. mit den als allgemein verbreitet anzusehenden *Asotobakter*-organismen haben folgendes ergeben: *Asotobakter* gedeiht auch auf N-reichen Nährmedien üppig; geringe Mengen löslicher N-Verbb., besonders Nitrat-N, wirken jedoch hemmend auf die Reinkulturen ein. Von großer Bedeutung ist die Art der gebotenen P_2O_5 -Quelle; eine Entw. findet nicht statt, wenn nur saure Phosphate zugegen sind, während für eine üppige Entw. die Ggw. von Di- oder Triphosphaten die wichtigste Vorbedingung ist. Lüftung befördert das Wachstum entschieden. Temperaturen zwischen 20 und 30° sind die besten. In Reinkulturen erzielte Vf. die früher von anderen Autoren beobachteten N-Zunahmen, außerordentlich große Zunahmen dagegen bei Rohkulturen. Auch bei Verss. in freiem Lande (Brache mit geringer P_2O_5 -Düngung) konnten nennenswerte N-Zunahmen festgestellt werden. Vf. erörtert schließlich die Theorien über den Verlauf der N-Bindung und ihre Bedeutung für die praktische Landwirtschaft. Wie besondere Vegetationsversuche zeigten, übt 0,3 g N in Form von sterilisierten *Asotobakter*kulturen annähernd die gleiche Wrkg. aus, wie 0,1 g Salpeter-N. (Landw. Jahrbh. 35. 889—910. 15/1. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Charrin und Goupil, *Die toxischen Produkte des Organismus. (Muskelextrakte.)*

Preßsaft aus Muskelbrei verursacht bei intravenöser Injektion (bei Kaninchen) Atemfrequenz, Konvulsionen, Myosis; der durch die Handpresse gewonnene Saft wirkt jedoch bedeutend schwächer als der mittels hydraulischer Presse gewonnene. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 221—23. [28/1.*]) RONA.

Franz Hamburger, *Über Antitoxin und Eiweiß*. Die Milch von Ziegen und Kaninchen, denen Tetanusserum vom Pferd subcutan injiziert wird, enthält Tetanusantitoxin und Pferdeeiweiß; dabei ist das Antitoxin noch immer an das Pferdeeiweiß gebunden. Das in der Milch solcher Kaninchen enthaltene Pferdeantitoxin wird in einzelnen Fällen von den Neugeborenen entweder gar nicht oder nur zum geringsten Teil resorbiert; in letzterem Falle konnte das Antitoxin noch immer als an Pferdeeiweiß gebunden nachgewiesen werden. Die Verss. beweisen von neuem die vom Vf. verfochtene Ansicht, daß die antitoxische Funktion untrennbar an die präcipitable Substanz, also an das Eiweiß gebunden ist. Sie entkräften vor derhand die Einwände, die man gegen die feste Bindung des Antitoxins an das Eiweißmol. gemacht hat. (Münch. med. Wchsehr. 54. 254—57. 5/2. Wien. Univ.-Kinderklin.) PROSKAUER.

F. Rothenbach und W. Hoffmann, *Untersuchungen über die näheren Eigenschaften der Alkoholoxydase*. MOHR (Deutsche Essigindustrie 10. 258) ist der Ansicht, daß bei den Daueressigbakterien infolge der Acetonbehandlung ihre Oxygenase sich in stark geschwächtem Zustande befindet, eine Beobachtung, die von BACH bei Oxygenasen anderer Enzyme gemacht war, wenn dieselben mit A. behandelt wurden. Von hohem Interesse war es nun, gemäß dieser Anregung festzustellen, ob analog den Befunden BACHs bei Oxydasen auch die Oxygenase der Essigbakterien in ihrer Dauerform durch Beigabe von H_2O , zu ihrer ursprünglichen Oxydationskraft regeneriert werden kann. Zur Verwendung gelangte die von HENNEBERG isolierte und in Reinsucht fortgeführte Weinessigbakterie β R., die mittels Aceton in ein Dauerpräparat umgewandelt wurde. Der Befund der Verss. ging dahin, daß keine Säuresunahme durch H_2O , als Ersatz für die geschwächte Oxygenase festgestellt werden konnte. Die Verss. können aber noch nichts Beweisbringendes liefern, da sie noch nicht alle Kautelen zu berücksichtigen imstande waren. (Deutsche Essigindustrie 11. 41—42. 8/2. Berlin.) PROSKAUER.

Giuseppe Biscaro, *Vorläufiges pharmakologisches Studium über das Guajacolacetat (Eucol)*. Das zuerst von TIEMANN und KOPPE dargestellte Guajacolacetat, vom Vf. „Eucol“ genannt, farblose Fl., Kp. 235—240°, wurde vom Vf. mit den anderen Guajacolestern hinsichtlich seiner therapeutischen Verwendbarkeit verglichen. Es erwies sich als das leichtest verseifbare; denn beim 2-stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge Alkali im Autoklaven auf 110° wurden 74,99% des Eucols, 45,1% des Guajacolsalicylats, 13,7% des Benzoesals (Guajacolbenzoats) und 17% des Duotals (Guajacolcarbonats) verseift. Beim Injizieren von Eucol zeigten Kaninchen keine Störung in ihrem Wohlbefinden. Vom Organismus wird das Eucol, wie außer organoleptischen Charakteren des Urins (Braunfärbung desselben beim Stehen, Rbk. des Destillats von mit HCl angesäuertem Harn) die Best. der Gesamt- u. der esterifizierten Schwefelsäure im Harn ergab, rasch absorbiert, und besitzt auch in dieser Beziehung Vorzüge vor dem zum Vergleich herangezogenen Guajacolcarbonat. Auch hypodermisch eingeführtes Guajacolacetat wird im Harn als Guajacolsulfosäure ausgeschieden, kann also im Organismus Guajacol ersetzen. Nach CATTANI hat sich in der medizin. Praxis in mehr als 70 Fällen Eucol stets bewährt. Er empfiehlt, es auf hypodermischem Wege, je 1 ccm jedesmal, anzuwenden. Durch Zusatz von 2 cg Jod erhält CATTANI eine Injektion, die er als

Ersatz von Guajacol u. Jod in Glycerin empfiehlt. (Boll. Chim. Farm. 46. 53—57.
Jan. Chem. Lab. d. Fabrik CARLO ERBA.) ROTH-Cüthen.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Tomarkin u. O. Heller, *Über die Formaldehyddesinfektion mit Autan* (vgl. hierzu C. 1906. II 1135; S. 420). Die mit verschiedenen Testobjekten und in Räumen verschiedener Größe ausgeführten Verss. haben gezeigt, daß das Autan eine sehr rasche Entw. feuchter Dämpfe, die Formaldehyd in starker Konzentration anhäufen, ermöglicht. Die Autandesinfektion bedarf keinerlei Vorbereitung, wie z. B. Herbeischaffung von Apparaten und Materialien zur Abdichtung. Alles, was gebraucht wird, befindet sich in der Verpackung, abgesehen von einem gewöhnlichen, größeren Holz- oder Metallgefäß, wie es in jedem Haushalt vorhanden ist. Das Verf. bedingt keinerlei Feuergefahr. Der Gehalt der Luft an feuchtem Formaldehyd durch Anwendung des Autans erreicht in kurzer Zeit eine hohe Konzentration, führt aber dennoch nicht zu einer Belästigung in den angrenzenden Räumen. Das Autanverf. erspart die bei anderen Formaldehydverff. notwendigen Unkosten der Abdichtung etc. und läßt es deshalb im Gegensatz zu sämtlichen anderen Verff. als besonders vorteilhaft erscheinen. Der Desinfektionseffekt des Autanverf. ist, wenn die Methode nach den Angaben der Fabrik ausgeführt wird, den bisher üblichen Formaldehydmethoden gewachsen, wie Verss. mit dem PROSKAUERschen und dem SCHLOSSMANNschen App. zeigten. (Deut. med. Wochenschr. 33. 226—29. 7/2. Bern. Hyg.-bakteriol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Nieter, *Über die Formaldehyddesinfektion mit „Autan“*. Beim Vergleich der Autanwrkg. mit der Wrkg. des Formalins bei Anwendung des FLÜGGEschen App. auf verschiedene Krankheitserreger, die in einem Zimmer von 65 cbm Inhalt verteilt waren, ergaben sich übereinstimmende Desinfektionserfolge. Wenn man das Zimmer bei Verwendung von Autan nicht abdichtet, werden die Desinfektionseffekte verschlechtert. Sonst stimmt Vf. in der Beurteilung des Autans mit anderen Autoren überein (vgl. vorstehendes Referat; dann S. 420). Als sehr wesentlicher Nachteil wird aber der hohe Preis gegenüber den bisher üblichen Verfahren hingestellt. (Hygien. Rdsch. 17. 151—55. 1/2. Halle a/S. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

de Loverdo, *Einfluß der Temperatur und des Feuchtigkeitsgehaltes der Umgebung auf die Konservierung der Eier*. Frische Eier lassen sich monatelang in der Kälte konservieren, ohne daß sie, abgesehen von einem geringen Gewichtsverlust, eine Veränderung irgend welcher Art erleiden. Diese Resultate werden aber nur dann erzielt, wenn die Temperatur auf -1° und der Feuchtigkeitsgrad auf 78 gehalten wird. Fällt die Temperatur unter $-1,5^{\circ}$, so gefriert das Ei, während andererseits bei einem höheren Feuchtigkeitsgehalt auf und in dem Ei Schimmelbildung eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 41—43. [7/1.*]) DÜSTERBEHN.

A. Trillat, *Über die Bitterkrankheit der Weine*. Nach den Beobachtungen des Vfs. hat der bittere Geschmack gewisser Rotweine seinen Grund in der B. von Aldehydhars. Zunächst entstehen unter dem Einfluß der Krankheit größere Mengen von Aldehyden und NH_3 ; weiterhin tritt eine Oxydation des Aldehydammoniaks und Umwandlung desselben in ein sehr bitteres Aldehydhars ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1244—47. [31/12.* 1906].) DÜSTERBEHN.

James Hendrick, *Über die Menge des Calciumoxalats in Zimt- und Cassia-*

rinde. Bei Unters. einer Probe gemahlenen Zimts fand Vf. neben einem sehr hohen Aschengehalt (11,2%) eine auffallend große Menge (4,84%) Kalk, welcher in Form von Calciumoxalat ursprünglich vorhanden war. Infolgedessen untersuchte er weitere Proben von Zimt- und Cassiarinde verschiedenster Proveniens und konnte feststellen, daß in Zimt der Gehalt an Calciumoxalat meist hoch ist (2,50—3,81%), in wildem Ceylonsimt sogar recht beträchtlich (6,62%) ist, während in Cassiarinde meist geringere Mengen (0,05—1,34%) anzutreffen waren. Es kann also dieser verschiedene Gehalt an Calciumoxalat zur Unterscheidung beider Zimtarten dienen. (The Analyst 32. 14—18. Jan. 1907. [6. Dez. 1906*])

DITTRICH.

Pharmazeutische Chemie.

Armedio Cesare Barbano, Natrium- und Eisenkakodylat. Vf. weist darauf hin, daß diese beiden Präparate im Handel vielfach verunreinigt sich finden. So enthält *Natriumkakodylat* sehr oft freies Alkali. Als *Eisenkakodylat* fand sich im Handel sogar grünes *Eisencitrat*. Man wird daher in Apotheken die Präparate stets auf ihre Reinheit prüfen müssen und sie vor allem nur von Fabriken, die die Reinheit ihrer Fabrikate garantieren, beziehen. (Boll. Chim. Farm. 46. 8—9. Jan. 1907. [Nov. 1906.] Rom. National. med. pharmakol. Inst.)

ROTH-Cöthen.

A. Beythien und P. Atenstädt, Über die Zusammensetzung einiger Henselscher Nährsalze. Die Ergebnisse der von den Vf. ausgeführten Analysen HENSELScher Präparate waren folgende. 1. Amorphe Kieselsäure ist lediglich Kieselgur. — 2. Hämatineisen ist ein Gemisch von 13,25% Eisenpulver mit 86,75% eines Eisenhydroxyds, dessen Zus. ungefähr der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht. — 3. Präpariertes Schwefelpräzipitat ist ein mit 31% Kieselgur vermischter Schwefel. — 4. Nervensalz ist sekundäres Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. — 5. Zweibasisch phosphorsaurer Kalk besteht aus 69% sekundärem Calciumphosphat, 19% tertiärem Calciumphosphat u. 12% Calciumcarbonat. — 6. Physiologisches Nährsalz enthält 53,56% NaCl, 20,69% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15,13% NaHCO_3 , 6,46% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2,20% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,96% K_2SO_4 . — 7. Bouillonpulver ist ein Gemisch aus rund 20% Kochsalz, 20% Kieselgur, 30% Natriumphosphat, 15% Calciumphosphat, 10% Bittersalz u. 5% Natriumdicarbonat. (Pharm. Zeitung 52. 46—48. 16/1. 1907. [Dez. 1906.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt.)

DÜSTERBEHN.

Pierre Breteau und Paul Woog, Über die Konservierung des Chloroforms und über eine Anordnung zur Erkennung seiner von selbst erfolgten Veränderung. Wie absol. A. vermögen auch Terpentinöl, Walrat, Menthol, Terpeneol, Citronellol, Geraniol, Methyl- und Amylsalicylat, Guajacol, Thymol, Safrol, Jonon und Methylprotocatechualdehyd in Mengen von 2—4% das Chlf. im diffusen Licht in ungefärbten Gläsern zu konservieren. Zur Erkennung einer beginnenden Zers. des Chlf. eignet sich sehr gut ein mit einer absol.-alkoh. Kongorotlag. gefärbtes Stückchen Holundermark, welches dauernd im Chlf. liegen bleibt. Dieser Indicator ist derart empfindlich, daß die geringe Menge Chloroformdampf, welche beim Zuschmelzen einer Ampulle mit der erhitzten Spitze in Berührung kommt, bereits den Farbumschlag in Blau hervorruft und auf diese Weise die B. von bisher unbeachtet gebliebenen Zersetzungsprodd. anzeigt. Es ist also notwendig, vor dem Zuschmelzen der Ampullen das Chlf. unter 0° abzukühlen oder durch einen Pfropfen aus Holundermark die Chloroformdämpfe von der erhitzten Spitze fernzuhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1193—95. [24/12.* 1906].)

DÜSTERBEHN.

Charles H. La Wall, *Acetanilidhaltige Wasserstoffsuperoxydlösungen*. In einigen H_2O_2 -Präparaten hat Vf. durch Ausschütteln mit Chlf. Acetanilid entdeckt, das die Präparate beständig erhält, ihnen aber auch nach einigen Monaten einen nitrobenzolanartigen Geruch gibt. Die Verwendung von Acetanilid ohne Angabe ist in Amerika verboten. (Amer. Journ. Pharm. 78. 582—83. Dez. 1906.) LEIMBACH.

G. A. Barbano, *Sirup von Ferrocitrat und Ferroammoniumcitrat*. (Vgl. Boll. Chim. Farm. 45. 667; C. 1906 II. 1705.) Vf. beschreibt zunächst die Darst. von Ferrocitrat u. Ferroammoniumcitrat aus 210 g Citronensäure (wasserhaltig) + 56 g Fe, besw. 246 g $COOHCH_2 \cdot C_6H_4O(COO)_2Fe$ und 17 g NH_3 , dann die geeigneter Sirupe, die möglichst wenig Ferrisalz enthalten. (Boll. Chim. Farm. 45. 778—81. Nov. [Sept.] 1906. Turin.) ROTH-Cöthen.

H. Emde, *Zur Kenntnis der Kresole des Handels*. Vf. hat das von der Chemischen Fabrik Flörsheim, Dr. H. NOERDLINGER, seit Jahren in den Handel gebrachte Kresolum purum liquefactum daraufhin geprüft, ob es den Angaben des Fabrikanten entsprechend durch 1 Mol. W. verflüssigtes, reines o-Kresol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2O$, ist. Die Unters. ergab keine Anhaltspunkte dafür, daß die betr. Probe außer o-Kresol u. W. noch andere Bestandteile enthielt. (Apoth.-Ztg. 22. 5. 2/1. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Heinrich Bünge, *Über den Einfluß verschieden hohen Wassergehaltes des Bodens in den einzelnen Vegetationsstadien bei verschiedenem Nährstoffreichtum auf die Entwicklung der Haferpflanze*. Die vorliegende Arbeit, die im Prinzip eine Wiederholung der Unters. von v. SEELHORST u. KRZYMOWSKI (J. f. Landw. 53. 357; C. 1906. II. 1821) ist, behandelt die auf 2 verschiedenen Böden ausgeführten Vegetationsverss. und ihre Ergebnisse bezüglich des Wasserverbrauchs der Pflanzen und bestiglich des Einflusses des Wassergehaltes des Bodens auf den Ertrag an Korn, Stroh, Wurzeln, den Habitus der Pflanze, das 1000-Korngewicht, den Spelzengehalt, den N- und Fettgehalt der Ernteprodd. Bestiglich der in 26 Punkten zusammengefaßten Hauptergebnisse muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. (Landw. Jahrb. 35. 941—1051. 15/1. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.)

MACH.

W. Schneidewind, D. Meyer und H. Frese, *Die Wirkung frischer Gründüngungspflanzen (Gemisch von Erbsen, Bohnen, Wicken) und Rübenkraut im Vergleich zum Salpeter*. Vergleichende Vegetationsverss. auf zwei verschiedenen Böden zur Feststellung der Düngewrkg. des in den genannten Materialien enthaltenen Stickstoffs haben ergeben, daß die Ausnutzung des Salpeter-N einschließlich der Nachwrkg. im 2. Jahr im Mittel 82,6%, die des Gründüngungs-N 42,8%, und die des Rübenkraut-N 36,2% betrug. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich bezüglich der ertragssteigernden Wrkg. (Landw. Jahrb. 35. 923—26. 15/1. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

W. Schneidewind, D. Meyer und H. Frese, *Phosphorsäureversuche mit verschiedenen Bodenarten*. Aus den mit 10 Bodenarten durchgeführten Topfverss. (Versuchspflanze Hafer), bei denen zunächst die Wrkg. einer Superphosphatdüngung in Beziehung zum Gehalt des Bodens an P_2O_5 in Betracht gezogen wurde, folgern Vf., daß die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure in 2%iger Citronensäure in gewissen Fällen einen Anhalt für das P_2O_5 -Bedürfnis des Bodens ergibt; ein an

CaO , MgO , Fe_2O_3 und Al_2O_3 armer Sandboden mit nennenswerten Mengen von in Citronensäure l. P_2O_5 wird auf eine P_2O_5 -Düngung auch dann nicht reagieren, wenn er wenig Gesamt- P_2O_5 enthält, bei schwereren, an CaO , MgO , Fe_2O_3 und Al_2O_3 reicheren Böden müssen dagegen erheblich größere Mengen von in Citronensäure l. P_2O_5 enthalten sein, wenn sie auf P_2O_5 -Düngung nicht reagieren sollen. Vegetationsvers. in reinem Sande, bei denen die Wrkg. von 0,3 g P_2O_5 in Form von Thomasmehl, Lößlehm Boden, bzw. Sandboden verglichen wurde, zeigten, daß die Lößlehm- P_2O_5 nur sehr wenig ertragsteigernd wirkte, während die Sandboden- P_2O_5 die gleiche Wrkg. wie die des Thomasmehls hervorrief.

Auf den leichteren Bodenarten derjenigen Böden, die auf P_2O_5 -Düngung deutlich reagierten, wirkte *Thomasmehl* ebenso gut wie *Superphosphat*, u. auch *Knochenmehl* zeigt hier eine recht gute Wrkg. Auf den schwereren Bodenarten blieb das Thomasmehl erheblich zurück, und das Knochenmehl wirkte so gut wie gar nicht.

Der P_2O_5 -Gehalt der auf den nicht mit P_2O_5 gedüngten Töpfen gezogenen Pflanzen zeigte Beziehungen zur P_2O_5 -Bedürftigkeit des Bodens, indessen lassen sich scharfe Grenzen hierfür nicht ziehen. (Landw. Jahrb. 35. 927—36. 15/1. Halle a/S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Schneidewind, D. Meyer u. H. Frese, *Die Wirkung der Phosphorsäure hoch- und niedrigprozentiger Thomasmehle*. Nach den vorliegenden Vers., die einerseits mit Hafer, andererseits 2 Jahre hindurch mit Winterroggen ausgeführt wurden, hatte die gleiche Menge citronensäurelöslicher P_2O_5 die gleiche Wrkg., gleichgültig ob die Thomasmehle hoch- oder niedrigprozentig waren, oder ob man mit ihnen größere Mengen in Citronensäure unl. P_2O_5 zuführte oder nicht. Nur ein sehr niedrigprozentiges Mehl mit hohem Feinmehlgehalt wirkte weit besser als die anderen. Superphosphat, Präzipitat und Wollersphosphat wirkten weit besser als die Thomasmehle, während Calciumtriphosphat u. Floridaphosphat ganz wirkungslos blieben. Zwei gedämpfte Thomasmehle wirkten weit schlechter als die gewöhnlichen. Als ganz unwirksam erwies sich die in 2%iger Citronensäure unl. P_2O_5 des Thomasmehls. (Landw. Jahrb. 35. 937—40. 15/1. Halle a/S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen, die die Absorptionsbanden von Tysonitkrystallen im magnetischen Felde erleiden*. Ähnliche Erscheinungen wie sie Vf. bei Xenotimkrystallen beobachtet hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 775. 874; C. 1906. I. 1482. 1709), zeigen auch die Krystalle von *Tysonit* (einem Cer-Lanthan-Didym-Fluorid, das am Pikes Peak in Colorado gefunden wird). Als einachsiger, doppelbrechender Krystall zeigt der *Tysonit* zwei Absorptionsspektren, ein ordentliches u. ein außerordentliches. Wird das Magnetfeld parallel zu den Lichtstrahlen und parallel zur optischen Achse angeordnet, so werden einzelne Banden nach verschiedenen Richtungen zu verrückt, so daß der Sinn der Veränderung in einzelnen Fällen negativen, in anderen positiven Elektronen entspricht. Auch die Erscheinungen, die eintreten, wenn das Magnetfeld senkrecht zu den Lichtstrahlen gelegt wird, sind analoge wie beim *Xenotim*. Danach muß man wohl die Existenz von *positiven Elektronen* vorläufig als bewiesen annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 132—34. [21/1.*]) BRILL.

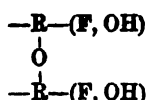
E. T. Allen, Fred Eugene Wright und J. K. Clement, *Mineralien der Zusammensetzung MgSiO_3 , ein Fall von Tetramorphismus*. Vf. konnten das Magnesiummetasilicat in vier verschiedenen Krystallformen darstellen: 1. monokliner

Pyroxen mit der charakteristischen prismatischen Spaltbarkeit (92 u. 88°), im Verhältnis $a:b$ ähnlich, aber in dem $c:a$ weit von den Pyroxenen abweichend; — 2. rhombischer Pyroxen, identisch mit Enstatit, optisch ähnlich 1; — 3. eine monokline Modifikation, die optisch einem Amphibol entspricht; — 4. eine rhombische Modifikation, optisch gleichfalls ein Amphibol und 3 sehr ähnelnd. Diese verschiedenen Formen konnten, abgesehen von 3, rein oder nur mit Spuren der übrigen dargestellt werden und wurden physikalisch genau untersucht, von 1 wurden meßbare Krystalle erhalten. 1 und 2 kommen in der Natur gewöhnlich in Mischkrystallen mit Eisenoxydulsilicat vor, wahrscheinlich werden auch 3 und 4 sich auf finden lassen. 1 entsteht rein aus der Schmelze wenig unter F. (1521°). Meßbare Krystalle werden erhalten, wenn man irgend eins der Metasilicate auf 1000° in geschmolzenem Magnesiumchlorid erhitzt und trockenes Salzsäuregas hindurchleitet. Calciumvanadat, Magnesiumvanadat, Magnesiumtellurit u. andere Flußmittel liefern schlecht entwickelte Krystalle. Alle anderen Formen des Magnesiumsilikats gehen zwischen 1150 und 1300° in 1 über. 2 (Enstatit) krystallisiert bei niedrigeren Temperaturen als 1, am reinsten (nur mit Spuren der anderen) wird es aus seinem Glas zwischen 1000 und 1100° erhalten, bis 23 mm lange Enstatite entstanden in magmatischen Silicatlagg. 3 entsteht in kleinen Quantitäten beim raschen Abkühlen der Schmelze, ferner entsteht es, wenn 4 mit W. in einer Bombe auf 375—475° erhitzt wird. Angeseheint bildet es sich auch, wenn eine wss. Lsg. von Magnesiumammoniumchlorid oder Magnesiumchlorid u. Natriumbicarbonat mit amorpher Kieselsäure oder Natriumsilicat erhitzt wird, doch sind die Krystallfasern zu klein, um sie mit Sicherheit von 4 unterscheiden zu können. 4 entsteht, wenn das geschmolzene Silicat hoch über F. erhitzt u. dann rasch in der Luft abgekühlt wird, durch Erhitzen des Glases erhält man es nicht.

Von den 4 polymorphen Magnesiummetasilicaten ist 1 bei allen Temperaturen die stabile Form, die anderen sind ihr monotrop, die Stabilitätsreihe ist 1, 2, 3, 4. D. bei 1. ist 3,192, bei 2. 3,175, bei 4. 2,857. Die angestellten Experimente genügen nicht, um die B. unbeständiger Körper völlig klar zu legen, aber sie zeigen, daß Temperatur und Viscosität zwei wichtige Faktoren sind. So krystallisiert aus Schmelzen und Silicatlagg. die stabile monokline Form des Magnesiummetasilicats bei den höchsten Temperaturen, dann Enstatit und die Amphibole wahrscheinlich bei den niedrigsten. Aus schwachen Lagg. erhält man die stabile Form bei noch niedrigeren Temperaturen (800—1000°), während aus wss. Lsg. bei 375—475° ein Amphibol resultiert.

Die Unters. des Bishopvillameteoriten ergab, daß sich derselbe von einer anfänglich hohen Temperatur sehr rasch abgekühlt haben muß, das Gleiche gilt wahrscheinlich auch von anderen Meteoriten. Die Durchwachungen von Enstatit mit monoklinem Pyroxen und den zwei Amphibolen, wie sie Vff. ganz natürlichen Vorkommnissen entsprechend erhielten, sind Fälle von falschem Gleichgewicht, ihr V. beweist, daß bei der natürlichen Gesteinsbildung durchaus nicht immer Gleichgewicht herrscht. — Wenn bei den Experimenten der Vff. Umwandlungsprozesse so langsam eintraten, daß die begleitende Wärmeänderung auf dem gewöhnlichen Wege nicht nachweisbar war, verfahren sie folgendermaßen: ein elektrischer Ofen wurde mehrere Hundert Grade über die festzustellende Temperatur erhitzt, dann rasch durch ein Rohr die Substanz eingeführt und nun die Temperatur aller halben Minuten abgelesen. Mit der erhaltenen Substanz wurde das gleiche Experiment wiederholt und Temperaturkurven entworfen (Zeit = Abszissen, Wärmegrade = Ordinaten.) Ist Wärmeentw. eingetreten, so steigt die Temperaturkurve rasch u. liegt beim unbeständigen Körper zur Linken und über der des stabilen Körpers. Das umgekehrte Verhältnis zeigt sich, wenn Wärme absorbiert wurde. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 385—438. Nov. 1906. CARNEGIE Inst. of Washington.) ETZOLD.

S. L. Penfield u. F. C. Stanley, *Chemische Zusammensetzung der Hornblende*. STANLEY führte 12 Analysen von verschiedenen Hornblenden aus, deren Interpretation folgende Resultate ergibt. Die chemische Zus. der Hornblende basiert auf einem Metasilicatmolekül von sehr komplexer und multipler Natur. Die kristallographische Übereinstimmung der verschiedenen Varietäten, die chemisch weit auseinander gehen, spricht für die einheitliche Struktur des sauren Teiles im Molekül, welcher auf die Krystallentw. einen bestimmenden Einfluß ausübt. Die neuen Analysen beweisen, daß F und Hydroxyl integrierende Bestandteile des Amphibolmoleküls sind u. als den Protoxyden isomorph betrachtet werden müssen. Der reichliche Gehalt an Sesquioxyden bei vielen Hornblenden ist durch deren Einführung in das Metasilicatmolekül in Gestalt verschiedener basischer zweiwertiger Radikale erklärbar. Der Charakter dieser Radikale und der Grad, in welchem sie in das Molekül eintreten, dürfte durch den Masseneffekt bei den Bildungsbedingungen des Minerals bedingt sein. Diese Deutung der Analysen wird durch folgende Tatsachen gestützt: 1. Bei den einfachen Varietäten, Tremolit und Aktinolith, ist RO : SiO₂ sehr genau 1 : 1, woraus sich die Metasilicatnatur des Moleküls ergibt, RO kann ohne Zerstörung jenes Verhältnisses in der Formel nur in Gestalt des neben-



2. Die Identität der krystallinen Struktur aller Amphibole spricht sehr für die Annahme des gleichen Säureradikals. — 3. Bei den Hornblendenanalysen erhält man unter der Annahme, daß zwei oder mehr Radikale mit dreiwertigen

Elementen und kleineren Gehalten an Protoxydbasen in das Molekül isomorph mit RO eintreten, nach Abzug dieser Moleküle das Metasilicatverhältnis RO : SiO₂ = 1 : 1. — 4. Das Calciumoxyd der Analysen macht zusammen mit den spärlichen Alkalioxyden immer fast genau 25% der verschiedenen Radikale und Basen aus oder ersetzt mit anderen Worten ein Viertel der Wasserstoffatome der Amphibolsäure. Dieses Verhältnis ist so konstant, um als Zufall angesehen werden zu können, und ist eine Hauptstütze für die Auffassung der Vff. von der Zus. der Hornblenden. — Analysen: 1. Tremolit von Richville, New-York, 2. von Lee, Massachusetts, 3. Aktinolith von Greiner, Tirol, 4. von Russel, St. Lawrence Co., New-York, 5. von Kragerö, Norwegen, 6. von Pierrepont, St. Lawrence Co., New-York, 7. Hornblende von Renfrew, Ontario, Canada, 8. von Edenville, Orange Co., New-York, 9. von Cornwall, Orange Co., New-York, 10. vom Monte Somma, 11. Basaltische Hornblende von Billn, 12. Hornblende von Grenville township, Quebec, Canada:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	57,45	—	1,30	0,18	0,22	0,07	24,85	12,89
2.	57,69	0,14	1,80	—	0,55	Sp.	24,12	13,19
3.	56,25	—	1,24	0,78	5,50	0,48	21,19	12,08
4.	54,80	0,10	2,58	2,50	4,75	Sp.	20,30	12,08
5.	51,85	1,26	4,36	2,58	5,46	0,35	19,48	10,60
6.	52,31	0,28	2,69	3,09	6,68	0,70	19,27	11,88
7.	43,76	0,78	8,33	6,90	10,47	0,50	12,63	9,84
8.	41,99	1,46	11,62	2,67	14,32	0,26	11,17	11,52
9.	36,86	1,04	12,10	7,41	23,35	0,77	1,90	10,59
10.	39,48	0,30	12,99	7,25	10,73	1,00	11,47	12,01
11.	39,95	1,68	17,58	7,25	2,18	Sp.	14,15	11,96
12.	45,79	1,20	11,37	0,42	0,42	0,39	21,11	12,71

	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	F ₂	Verlust b. 110°	ab O = F ₂	Summe
1.	0,54	0,67	1,16	0,77	0,09	0,32	99,87

	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	F ₂	Verlust b. 110°	ab O = F ₂	Summe
2.	0,22	0,48	1,56	0,37	0,10	0,15	100,07
3.	0,28	0,19	1,81	0,4	—	—	99,84
4.	0,24	0,82	1,60	0,77	0,11	0,32	100,33
5.	0,35	2,15	1,21	0,46	0,13	0,22	100,02
6.	0,50	0,78	1,42	0,93	0,08	0,39	100,20
7.	1,28	3,43	0,65	1,82	0,10	0,76	99,73
8.	0,98	2,49	0,61	0,80	0,08	0,33	99,63
9.	3,20	1,20	1,30	0,27	—	0,11	99,88
10.	2,39	1,70	0,76	0,05	0,12	0,02	100,23
11.	1,98	3,16	0,41	0,03	0,13	0,01	100,45
12.	1,69	2,51	0,67	2,76	—	1,16	99,90.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 23—51. Januar. Yale Univ.)

ETZOLD.

Karl Dalmer, *Über die chemische Konstitution der Biotite*. Vf. gelangt zu folgenden von denen TSCHERMAKS wenig abweichenden Ergebnissen: Die Biotite sind Mischungen von Muscovit ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{R}_2 = \text{M}$) oder Phengit ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{R}_2 = \text{Ph}$) mit Olivin [$\text{SiO}_2(\text{Mg}, \text{Fe}) = \text{Ol}$]. Die Mischungsverhältnisse schwanken innerhalb der Grenzen M oder Ph : 3 Ol oder 3 M, bzw. 3 Ph : Ol. Es ergibt sich folgende Einteilung: I. *Normale Biotite* (Mischungen von M und Ol). A. Die Mehrzahl der M-Moleküle ($\frac{1}{2}$ oder mehr) enthält Alkali. 1. Anomit (die Ol-Moleküle überwiegen, sie enthalten reichlich Mg und sind größtenteils oder mindestens bis zur Hälfte wasserfrei). 2. Haughtonit (M-Moleküle überwiegen, Ol-Moleküle fast nur mit Fe und teilweise wasserhaltig). 3. Protolithionit (M-Moleküle überwiegen, außer Na und K auch reichlich Li, Ol-Moleküle fast nur mit Fe und sämtlich wasserhaltig). B. Die Hälfte der M-Moleküle enthält Alkali. Meraxon (Mischungsverhältnis 1 M : 1 Ol, mitunter 1 M : 2 Ol oder intermediäre Verhältnisse). C. Die geringere Zahl der M-Moleküle enthält Alkali. Lepidomelan (Mischungsverhältnisse schwanken in weiteren Grenzen als beim Anomit und Meraxon, M-Moleküle überwiegen meist, häufig sind Moleküle von $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{Mg}, \text{Fe})$, eisenreiche Abänderungen nicht selten). — II. *Kieselsäurereichere Biotite oder Phengitbiotite* (Mischungen von Ph und Ol oder von Ph, M und Ol). Die Ph-, M-Moleküle enthalten zum größeren Teil, mitunter auch sämtlich Alkali. 1. Phlogopit (Mischungsverhältnisse meist zwischen 1 Ph : 2 Ol und 1 Ph : 3 Ol, Ol-Moleküle vorwiegend mit Mg, nur wenig Fe). 2. Zinnwaldit (Ph-Moleküle überwiegen beträchtlich, außer K und Na auch reichlich Li, nicht selten geringe Mengen von Cs und Ir. Ol-Moleküle fast nur mit Fe und Mn, O reichlich durch F, nicht selten auch durch etwas Cl vertreten). — Der Rabenglimmer scheint sich vom Zinnwaldit nur durch höheren Eisengehalt zu unterscheiden. Der Polyolithionit gehört nicht zu den Biotiten. — Am Schlusse verbessert Vf. einen Fehler aus Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1901. 627; C. 1902. I. 372, wo die Mischungsformel des Diatantits $1 \text{ Cd} : 3 - 4 \text{ Ol} : \text{h}$ lauten muß. (Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1907. 51—58. 15/1. Jena.)

HAZARD.

Ernst Sommerfeldt, *Eine Grundfrage der chemischen Petrographie*. Die Schreibweise vereinfacht sich, und die Analogie der chemischen Zus. tritt besonders klar hervor, wenn man Atombruchteile mehrwertiger Elemente unter Wahrung der Grenzzahlbarkeit der Valenzen in die Formeln aufnimmt (also halbe Atome zweiwertiger, Drittelatome dreiwertiger Elemente). Der Anorthit hat dann die Formel $\text{Al} \frac{\text{Ca}}{2} \text{SiO}_4$, und leicht kann man von der Schreibweise Salz gleich Metall plus Säurerest übergehen auf die Salz gleich Metalloxyd plus Säureanhydrid, z. B.

$\text{Al}(\text{NaSi})\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{Al}\left(\frac{0}{2}\right)_1 \text{Na} \frac{0}{2} \text{SiO}_2 \text{Si}_2\text{O}_6$ (Albit) oder $\text{Al}(\text{CaAl})\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{Al}\left(\frac{0}{2}\right)_1 \text{CaOAl}\left(\frac{0}{2}\right)_1 \text{Si}_2\text{O}_6$ (Anorthit). Unter Benutzung dieser Schreibweise sucht

Vf. ROSENBUSCHS Gesetz von der Konstanz der Metallatome bei Eruptivgesteinen (Molekülsahl ca. 155, Metallatomzahl 185) zu erklären und zu zeigen, wie ein Magma seine Zus. ändern, sich in Teilmagmen spalten kann. ROSENBUSCHS sieht auf die stöchiometrischen Verhältnisse beziehendes Gesetz drückt Vf. folgendermaßen aus: Innerhalb zweier Eruptivgesteine A und B addieren sich die einzelnen Oxyde so, daß die gleiche Gesamtzahl von g-Molekülen derselben in der Gewichtseinheit von A und B existiert. Diese konstante Gesamtzahl wird als „topische Zahl“ bezeichnet. Geht man von einem Urmagma aus, so formuliert man: Jede Anreicherung an einem Elementoxyd wird kompensiert durch Verminderung anderer Elementoxyde. Wird ein orthoklaslieferndes Magma so abgeändert, daß ein kalkreicher Feldspat in ihm entsteht, so gibt man, ROSENBUSCHS Satz von den Gesteinen auf die einzelnen Komponenten übertragend, die in 100 g eines Minerals enthaltenen g-Moleküle der einzelnen Oxyde an und addiert dieselben, dann führen Anorthit und Orthoklas fast genau auf dieselbe Summe der g-Moleküle, also die gleiche topische Zahl. Beispiel: 279 g Anorthit enthalten 56 g CaO, 102 g Al_2O_3 , 121 g SiO_2 , demnach 100 g 56/2,79 CaO, 56/2,79 Al_2O_3 und 121/2,79 SiO_2 . Um zur topischen Zahl zu gelangen, dividiert man die letzteren Werte durch die Mol.-Geww. und erhält $\frac{1}{56} + \frac{1}{102} + \frac{1}{121} = 0,01434$, bzw. durch Verschiebung des Kommas 143,4. Beim Orthoklas, $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{O})\frac{1}{2}(\text{Al}_2\text{O}_3)3(\text{SiO}_2)$, geben die Koeffizienten die gleiche Summe 4, da das Mol.-Gew. mit 279,5 mit dem des Anorthits übereinstimmt, muß dieselbe topische Zahl resultieren. Um von diesem speziellen auf den allgemeinsten Fall überzugehen, definiert Vf. zwei kiesel-saure Salze als „simultan“, wenn sich ihre chemischen Formeln so schreiben lassen, daß in den Säureradikalen beider die Siliciummenge dem Sauerstoff die gleichen Valenzen darbietet und auch die mit den Säureradikalen verbundenen basischen Bestandteile gleiche Valenzsummen besitzen. ROSENBUSCHS Gesetz wird nun dadurch erklärt, daß bei den magmatischen Konzentrationsverschiebungen der Eruptivgesteine die einander vertretenden Mineralien simultane Zus. und annähernd gleiches Mol.-Gew. besitzen. Durch den Begriff „simultan“ sieht sich Vf. in der Lage, die Kieselsäuren, welche bei stöchiometrischen Rechnungen mit Silicatmineralien in Frage kommen, auf eine einzige Kieselsäure zurückzuführen, zeigt das an der Gruppe der Feldspate, der Feldspatvertreter, der Pyroxene, Amphibole und Glimmer und berechnet überall die topischen Zahlen. (Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1907. 2—17. 1/1. Tübingen.) HAZARD.

L. Michel, *Das Chrysolithvorkommen auf der Insel Saint-Jean im Roten Meer*. Der dem brasilianischen an Glanz, Farbe und Klarheit gleichkommende, von den Juwelieren geschätzte Chrysolith von Saint-Jean findet sich in einem hauptsächlich aus Serpentin, Magnetit und Gynmit bestehenden Gang, dessen M. ebenso wie die auf seinen Spalten sitzenden Texasite wahrscheinlich von einem nickelführenden Peridotit herrührt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 360—61. Dez. 1906.) HAZARD.

Ferd. Henrich, *Untersuchungen über die Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität*. Auf S. 500 muß in der Arbeit von HENRICH u. BUGGE als Maximum des Sättigungstromes in E.S.E. $\times 10^{-8}$ 11,95 heißen (Quelle des Dr. KURZ, deren Temperatur übrigens ebenfalls unsicher ist). (Monatshefte f. Chemie 27. 1259 bis 1264. 31/12. [8/11.*] 1906; Z. f. angew. Ch. 20. 272. 15/2. 1907.) W.A. ROTH-Greifsw.

P. Carles, *Fluor in den Mineralwässern*. Vf. hat 93 Mineralquellen auf die

Ggw. von Fluorverbb. untersucht und in 87 derselben solche in Mengen bis zu 0,018 g pro l nachgewiesen. Zu diesem Zweck brachte Vf. 1 l des betreffenden W. zum Kochen, versetzte es mit 5 ccm einer 50%,ig. Kaliumacetatlsg. und 10 ccm einer k. gesättigten BaCl_2 -Lsg., säuerte die Fl. mit HCl in Ggw. von Lackmuspapier an, verjagte CO_2 durch Röhren, ließ einige Stunden absetzen und erhitze den Nd, in einem Platintiegel je nach der Menge des Nd. 1—3 Stunden mit konz. H_2SO_4 , wobei er die sich entw. Dämpfe auf eine durch fließendes W. gekühlte Glasplatte leitete und so stark erhitze, daß H_2SO_4 -Dämpfe in mäßigem Umfange auftraten. Aus der Stärke der Ätzung ermittelte Vf. durch Vergleich mit einer Ätzskala die Menge des vorhandenen Fluors. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 37—39. [7/1.*])

DÜSTERBEHN.

Orwin W. Wilcox, *Ist die Gletscherbewegung viscoser oder körniger Natur?* Die zweifellos krystalline Struktur des Eises hat man vielfach als Beweis gegen die Annahme angeführt, daß sich der Gletscher wie eine sahe Flüssigkeit bewegt. Doch ist dieses Argument seit der Entdeckung der krystallinischen Fil. hinfällig geworden. Eine genaue Diskussion der mechanischen und energetischen Eigenschaften eines Gletschers führt vielmehr zu dem Resultat, daß dieser als ein zähflüssiges System aufzufassen ist. Die einzelnen Beweisgründe sind im Referat nicht wiederzugeben. (Sep. vom Vf. 1—23. New-York 1906.)

SACKUR.

Joseph Edward Coates, *Eine Untersuchung der leichteren Bestandteile der Luft.* Es wurde versucht, ob durch systematische Fraktionierung einer großen Menge Luft ein Bestandteil erhalten werden könnte, der leichter ist als Helium. Es sind nämlich in den Dämpfen des Vesuvs und auch bei andern Gelegenheiten bisher unbekannte Spektrallinien gefunden worden. Nach der von RAMSAY benutzten Methode wurden 73500 l Luft fraktioniert und hierbei 46 ccm Helium u. Neon u. 0,078 ccm Wasserstoff erhalten. Diese Gase gaben nur die bekannten Spektrallinien und scheinen daher frei von unbekannten Beimengungen zu sein. Es ist bemerkenswert, daß der Gehalt der Luft an Wasserstoff nach diesem Versuch viel geringer zu sein scheint, als dies früher angenommen wurde. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 479—82. 2/2. 1907. [13/12. 1906*.] Univ. College. London.)

SACKUR.

A. S. Eve, *Die Ionisation der Atmosphäre über dem Ozean.* Die Messungen des Vfs. zeigen in Übereinstimmung mit denen von A. BOLTZMANN (Physikalische Ztschr. 6.), daß die Atmosphäre über dem atlantischen Ozean, und zwar sowohl in der Nähe von Europa wie von Amerika, etwa ebensoviel mit dem EBERTschen Instrument meßbare Ionen enthält, wie die Atmosphäre über dem Festlande. Dies ist bemerkenswert, denn das Seewasser enthält nur etwa den $\frac{1}{5000}$ — $\frac{1}{10000}$ Teil des Radiums, der nach STRETT in den Gesteinen des Festlandes vorkommt. Der Gehalt von 1 g Seewasser wurde nämlich zu $5 \cdot 10^{-14}$ g Radium gefunden. Die Ionisation der darüber befindlichen Luft kann also nicht durch das Ra des Meeres verursacht sein, vielmehr scheint Emanation vom Festlande her durch die Winde gebracht zu werden. Die durch die hierzu nötige Zeit eintretende Abschwächung wird dadurch kompensiert, daß in der staubfreien Seeluft die Wiedervereinigung der Ionen langsamer stattfindet. (Philos. Mag. [6] 13. 248—58. Febr. 1907. [Dec. 1906.] Montreal.)

SACKUR.

F. G. Trobridge, *In Kohlen und Kohlenstaub eingeschlossene Gase.* Kohlen vom Busty Seam bei Birtley (Durham), sowie der beim Sieben derselben abfallende Staub und ferner auch solcher aus den Minen werden in gewogenen Mengen in eine Standflasche gebracht, welche evakuiert wird. Die hierbei entweichenden

Gase werden gesammelt und analysiert. Sind so bei gewöhnlicher Temperatur alle Gase entfernt, so wird das Verf. bei 100° bis zum Ende der Gasentw. fortgesetzt. Die Unterss. ergeben, daß die Glanzkohle besonders reich an Gasen ist, und zwar hauptsächlich an brennbaren, vor allem an Grubengas; dagegen enthält der Kohlenstaub auch höhere Glieder der Paraffinreihe. Der Sauerstoffgehalt der abgegebenen Gase hängt sehr davon ab, ob frisch gehauene oder schon länger an der Luft liegende Kohle untersucht wird. Während des Liegens an der Luft erfolgt nämlich eine starke Abgabe von CH_4 und gleichzeitige Aufnahme der Gase der Luft, wobei aber O relativ mehr als N aufgenommen wird. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1129—30. 15/12. [8/11.*] 1906.)
FRANZ.

Analytische Chemie.

H. Gillot und A. Grosjean, *Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichtes und des Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen. Niederschläge in Zuckerrübensäften gebildet.* Vff. hatten früher (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 19. 190—211; C. 1906. I. 867) gezeigt, daß sich bei unl. Ndd., bei denen die Absorption gleich Null ist, durch eine einfache pyknometrische Best. das Volumen des Nd. bestimmen läßt. Vff. versuchten in vorliegender Arbeit festzustellen, ob es möglich sei, in der gleichen Weise das Gewicht und Volumen von durch basisches Bleiacetat in Zuckersäften erzeugten Ndd. zu bestimmen. Infolge der Absorption des entstandenen Nd. ist dies unmöglich. Die Größe der Absorption fällt mit der Dichtigkeit des entstandenen Nd. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 253—77. Aug. 1906.)
BRAHM.

F. Schönfeld, *Präzisionsgärungssaccharometer nach Lohnstein.* In Gemeinschaft mit Dehnicke hat Vf. die Gebrauchsfähigkeit des *Präzisionsgärungssaccharometers* von TH. LOHNSTEIN (Allg. Med. Zentr.-Ztg. 1899. Nr. 101; Apoth.-Ztg. 15. 343; C. 1900. II. 62. Der dort abgebildete App. ist auch zur Gehaltsbest. von Bierwürzen konstruiert; die Skalenteile geben direkt den vergorenen Zucker in % an. Die Umrechnung auf die übliche Angabe des Extraktgehaltes der Bierwürzen in % BALLING wird durch eine beigegebene Tabelle erleichtert) durch Vergleich mit dem gebräuchlichen Verf. zur Best. des Endvergärungsgrades nach BALLING geprüft. Frische untergärige Brauereihefen, sowie Brennereihefen ergaben nach 24-stdg. Gärzeit stets zu hohe Endvergärungen, gelagerte Hefen gaben bessere Annäherung, aber immer noch zu hohe Werte; nur lange gelagerte Brauereioberhefen lieferten teilweise auch zu niedrige Zahlen. Bei Reduktion der Gärzeit auf 8 Stdn. waren die Endresultate niedriger, aber ebenfalls regellos schwankend. Die nach LOHNSTEIN gefundenen zu hohen Endvergärungen sind zum Teil durch Selbstgärung der Hefe zu erklären. Der Best. des Endvergärungsgrades nach LOHNSTEIN ist keine Zuverlässigkeit zuzusprechen. (Wehschr. f. Brauerei 24. 45—50. 2/2. Berlin. Betriebslab. der Versuchs- u. Lehrbrauerei.)
MEISENHEIMER.

Ed. Graefe, *Über den Einfluß von wasserstoffhaltigem Sauerstoff bei der Heizwertbestimmung.* Vf. hat den Einfluß von H_2 bei der Anwendung von H_2 -haltigem Elektrolysensauerstoff zu Heizwertbest. studiert; denn ein derartiger O muß, da der H_2 mit verbrennt, einen zu hohen Verbrennungswert liefern (vergl. Z. f. angew. Ch. 15. 1236). Es wurden zwei Öle, von denen das eine 10020, das andere 9882 Cal. Verbrennungswärme besaß, in einer HEMPELSchen Bombe mit O und wechselnden Mengen von H_2 (1—4%) verbrannt. Aus der folgenden Tabelle ist die erwartete Heizwertserhöhung ersichtlich.

	Öl von 10020 Cal.				Öl von 9882 Cal.				
Wasserstoffzusatz:	0%	1%	2%	3%	0%	1%	2%	3%	4%
Calorien:	10020	10127	10329	10543	9882	10104	10245	10453	10597
Differenz gegenüber dem ursprüngl. Heizwert:		107	309	523		222	363	571	715 Cal.
Differenz untereinander:		202	214			222	141	208	144 Cal.

Der Heizwert steigt mit wachsendem H_2 -Gehalt des O. Die Abweichungen unter den einzelnen Differenzen erreichen noch nicht 1% des Heizwertes — nach MÖLLER die Genauigkeitsgrenze der HEMPELschen Apparatur (vergl. J. f. Gasbel. 46. 760). 1% H_2 erhöht den Heizwert um 180 Cal. — etwa 1,8% des wirklichen Heizwertes. Daß der Heizwert durch die Brennstoffmenge nicht beeinflusst wird, und nur so viel H_2 verbrennt, als dem vom Öl verbrauchten O entspricht, geht aus weiteren Verss. mit verschiedenen Ölmengen hervor. Es ist also möglich, den Einfluß des H_2 auf die Heizwertbest. im voraus zu berechnen, so daß auch H_2 -haltiger O (innerhalb der Explosionssicherheit) zur Calorimetrie verwendet werden kann. Was für die untersuchten Öle gilt, kann auf Holz, Kohle etc. übertragen werden. Man hat nur pro jedes Prozent H_2 den Heizwert um 1,8% zu vermindern, oder genauer mit: $\frac{100}{100 + x \cdot 1,8}$ (x = H_2 -Gehalt) zu multiplizieren. Vf. bringt am Schluß noch die bekannten Methoden der H_2 -Best. im O. (J. f. Gasbel. 49. 666—67. 4/8. 1906. Webau.) GETZ.

H. Langbein, *Über den Einfluß von wasserstoffhaltigem Sauerstoff bei der Heizwertbestimmung*. Vf. hat die von GRAEFE (vgl. vorst. Ref.) ausgeführten Unterss. nachgerechnet und spricht der GRAEFESchen Formel allgemeine Anwendbarkeit ab. GRAEFE hat dem Verhältnis vom verbrannten zum unverbrannten H_2 bei verschiedenen Zusätzen kein Gewicht beigelegt, sondern nimmt die Gleichheit desselben bei den einzelnen Verss. an. Die ermittelten Differenzen aus gefundenem und dem theoretisch berechneten Verbrennungswert sind dadurch unrichtig und lassen, da zu unkonstant, nicht den Mittelwert von 180 Cal. zu. Auch ist ersichtlich, daß GRAEFE bei anderen Einwagen andere Differenzen erhalten hätte. Die Formel gilt also nur sehr bedingungsweise und müßte mit anderen Brennstoffen nachgeprüft werden. Infolge der jeweilig auszuführenden Gasanalyse ist die Methode außerdem noch kompliziert. (J. f. Gasbel. 50. 54—55. 19/1. Niederlöbnitz-Dresden.) GETZ.

E. Graefe, *Über den Einfluß von wasserstoffhaltigem Sauerstoff bei der Heizwertbestimmung*. LANGBEIN (vgl. vorst. Ref.) rechnet stets mit dem Fehler, daß aller H_2 verbrennt, während Vf. zeigte, daß er nur im Maßstabe des angewendeten Öles verbrennt. Nimmt man aus den Differenzen 180 Cal. als Mittelwert, so begeht man im Maximum einen Fehler von 0,4%; für technische Unterss. wohl nicht zu hoch. Vf. gibt zu, daß bei Anwendung von H_2 -haltigem O eine Fehlerquelle stets vorhanden ist, und will nur zeigen, wie man in Ermangelung eines reinen O einen 1—4% H_2 enthaltenen verwenden und den Fehler dabei wenigstens größtenteils eliminieren kann. (J. f. Gasbel. 50. 55—56. 19/1. Webau.) GETZ.

M. J. Van't Kruijs, *Bestimmung des Calciumcarbonatgehalts des Mergels*. Sehr gut übereinstimmende Werte erhält man bei der Best. von $CaCO_3$ aus der mit Essigsäure frei werdenden Menge CO_2 , wenn man den abgewogenen Mergel, 0,4 g, nicht trocken, sondern mit 2 ccm W. versetzt fein zerreibt, die erste Suspension in die Entwicklungsflasche abgießt und nun mit frischem W., bis insgesamt 10 ccm

verbraucht worden sind, den Prozeß wiederholt. (Chemisch Weekblad 4. 29—32. 19/1. 1907. [Dez. 1906.] Groningen. Reichslandbodenprüfstat.) LEIMBACH.

Ch. Fribourg, *Die Bestimmung verschiedener Metalle und die elektrolytische Analyse von Legierungen, Bronze und Messing*. Vf. beschreibt die Einrichtung einer elektrolytischen Anlage nebst den zugehörigen App. und macht nähere Angaben über die elektrolytische Best. von Cu, Ag, Pb, Zn, Sn, Sb in Legierungen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 672—88. Nov. 1906.) BRAHM.

N. Schoorl, *Die Reinheitsreaktionen der Pharmakopée* sind stets Rkk. mit bestimmter Grenzempfindlichkeit. Vf. bespricht die Umstände, welche die Grenze der Empfindlichkeit bestimmen, nämlich die Art der Rk., die Art ihrer Ausführung, die Menge Reagens, die Zeit und die Art der Beobachtung, die Ggw. anderer Stoffe u. die Konzentration der Lsg., und geht auf eine ganze Anzahl Beispiele ein, Rkk. auf freie SS. und Alkalien, auf schwere Metalle, Erdalkalien, Alkalien und belangeriche anorganische SS. Lackmuspapier ist noch empfindlich für $\frac{1}{1000}$ -n. HCl, bezw. NaOH, violettes sogar bis $\frac{1}{2000}$ -n. Lsg. Ammoniak läßt sich gleichfalls in $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. so nachweisen, Na-Carbonat reagiert schwächer und ist in dieser Verdünnung nur noch mit dem empfindlichen violetten Papier nachweisbar. Mit *Curcumpapier* lassen sich NaOH u. Ammoniak, aber auch Na-Carbonat, wiewohl dies wieder weniger deutlich, in $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. nachweisen. *Kongopapier* reagiert noch auf $\frac{1}{500}$ -n. HCl u. ändert mit zunehmender Stärke der S. seine Farbe von Violett-blau nach Grünblau. *Dimethylaminocresol*, zum Nachweis von freien SS. in Al-, Fe- und Zn-Sulfat benutzt, ist noch für $\frac{1}{4000}$ -n. H_2SO_4 empfindlich. Gasförmiges NH_3 läßt sich mittels Lackmus noch bei einer Menge von 0,1 mg nachweisen, was 5 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. entspricht.

Der Nachweis von Pb und Cu mit H_2S ist sehr abhängig von der Acidität der Lsg. Bei Anwendung von 5 ccm Lsg. lassen sich im günstigsten Fall 1 mg Metall im Liter erkennen. Von *Stannosals* werden noch 5 mg, von *Stannisals* 25 mg im Liter nachgewiesen, die Grenzempfindlichkeit für *Arsenik* in verd. HCl liegt bei 5 mg per Liter. Die Grenzempfindlichkeit für einige *Fe-Rkk.* findet sich in nachstehender Tabelle verzeichnet, wobei angenommen ist, daß 5 ccm Fe-Lsg. und drei Tropfen Reagens verwendet ist.

mg Fe im Liter	Schwefelammonium	Ferrocyankalium	Rhodankalium
10	dunkelgrün	blau	rot
5	grün		
2	"	hellblau	hellrot
1	"	undeutlich	undeutlich
0,5	hellgrün	0	0
0,2	zweifelhaft	0	0

Die *Calciumrk.* mit Ammoniumoxalat, die auf der Schwerlöslichkeit des Ca-Oxalats in W. (1:144000) beruht, erhält man noch gut bei ungefähr 5 mg Ca im Liter, in essigsaurer Lsg. etwas später als in neutraler und ammoniakalischer. Der Nachweis von Mg mittels NH_3 und Na-Phosphat gelingt noch bei 5 mg Mg im Liter.

H_2SO_4 läßt sich in neutraler Lsg. noch bei 5 mg im Liter mittels Ba-Nitrat in 1 Min. nachweisen, bei 1 mg erst am folgenden Tag. 3 Tropfen 4-n. HNO_3 auf 5 ccm beeinträchtigen die Rk. stark, und ähnlich, wenn auch nicht ganz so stark, 3 Tropfen 30%ig. Essigsäure. Es erklärt sich das aus der größeren Löslichkeit des $BaSO_4$ in saurer Lsg. und der anderen Form des Nd. Für den Nachweis von HCl

mittels AgNO_3 ist die Angabe der Zeitgrenze ohne Bedeutung. Die eben noch deutlich nachweisbare Menge ist 0,5 mg im Liter. Sehr wenig HNO_3 scheint die Empfindlichkeit der Rk. etwas zu vergrößern, mehr HNO_3 aber schwächt sie. Über die Empfindlichkeit der verschiedenen HNO_3 -Rkk. berichtet nachfolgende Tabelle:

Menge HNO_3 in mg per Liter	pro 5 ccm	Ringrk. mit FeSO_4	Ringrk. mit Diphenyl- amin	Redukt. m. NaOH u. Zn-Fe-Pulver
100	0,2	positiv	pos.	pos.
15	0,03	Grenze in d. Kälte	—	0
10	0,02	Grenze in d. Wärme	pos.	0
5	0,01	0	pos.	—
2	0,004	0	pos. nach kurzem Stehen	—
1	0,002	0	0	—

Die Empfindlichkeit der *Phosphorsäurerkk.* mit Molybdänlag. u. mit Magnesiummixture ist nahezu ganz gleich, in 5 ccm noch $\frac{1}{100}$ mg. Die Rk. mit CaCl_2 reicht nur bis $\frac{1}{100}$ mg per 5 ccm. Zum Schluß seiner Abhandlung stellt Vf. fest, daß die Best. der Zeit, innerhalb deren noch keine Rk. eingetreten ist, nicht zum Maßstab bei einem Reinheitsnachweis gemacht werden darf, und empfiehlt Vergleichsvers. mit bekannten Mengen, wie sie die englische Pharmakopöe beim Arseniknachweis fordert. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 121—37. 2/2. [Jan.] Amsterdam. Pharm.-Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

N. Schoorl, *Die Arsenikreaktion unserer Pharmakopöe*. Vf. wendet sich gegen die in der neuen Ausgabe der holländischen Pharmakopöe angegebene Arsenikprobe, die eine von MAYENÇON und BERGET (C. r. d. l'Acad. des sciences 79. [1874.] 118) zuerst angegebene Methode verwendet, und rät, die Rk. 6 Stunden statt 15 Minuten gehen zu lassen und überall, wo verd. H_2SO_4 vorgeschrieben ist, verd. HCl zuzusetzen. Um aber die zulässigen Mengenverhältnisse beurteilen zu können, empfiehlt sich ein ständiger Vergleich mit einer gleichzeitig bearbeiteten Probelag. von 4 μg As. Die Methode der Pharmakopöe gibt sehr ungleichmäßige Resultate und ist zu wenig empfindlich. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 57—67. 19/1. 1907. [Nov. 1906.] Amsterdam. Pharm.-Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Albert Hileman, *Die jodometrische Bestimmung von Fluor*. (Z. f. anorg. Ch. 52. 342—44. 5/2. 1907. [2/12. 1906.] — C. 1907. I. 302.) HAHN.

F. A. Gooch und M. A. Phelps, *Die Trennung des Arsens vom Kupfer als Ammoniummagnesiumarseniat*. Das Trennungsverf. beruht darauf, daß Ammoniummagnesiumarseniat in einem Überschuß von Magnesiumgemisch unl. ist, während einige Cu-Salze in NH_4 l. sind. Die Fällung wird in einer Platinschale ausgeführt und der entstandene Nd. in einem Platinfiltriertiegel über Asbest abgesaugt. Das Auswaschen erfolgt sorgfältig, aber nicht übermäßig, mit ammoniakal. W.; dann wird getrocknet, geglüht und gewogen. Ist aber As in größerer Menge vorhanden, so geht Cu in den Nd., und zwar wahrscheinlich als Arseniat. In solchen Fällen löst man den Nd. nach einmaligem Auswaschen in h. HCl (1:4) und läßt die Lag. nach angenäherter Neutralisation und Abkühlen in stets ammoniakalisch gehaltene, überschüssige Magnesiummischung unter Umrühren einfließen. Sind weniger als 0,3 g Arsen vorhanden, so ist der zweite Nd. frei von gebundenem Cu, andernfalls müssen drei Fällungen ausgeführt werden. Bei kleinen Mengen von As, wenn beispielsweise starkes Rühren zur Einleitung der Krystallisation erforderlich ist, lasse man, besonders wenn viel NH_4Cl vorhanden ist, die Lag. gefrieren. Die Wägungsform

des As ist Magnesiumpyroarseniat. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 488—92. Dez. 1906; Z. f. anorg. Ch. 52. 292—98. 5/2. 1907. [2/12. 1906.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) FRANZ.

Herbert W. Rowell, *Die direkte Bestimmung des Antimons*. (cf. NISSENSON, SIEDLER, Chem.-Ztg. 27. 749; C. 1903. II. 601.) Für das auf der Oxydation des SbCl_3 mit Bromsäure: $\text{KBrO}_3 + 3\text{SbCl}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{SbCl}_5 + \text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ beruhende maßanalytische Verf. ist folgende modifizierte Vorschrift ausgearbeitet worden: Die Titerstellung der Kaliumbromatlg., welche annähernd $\frac{1}{10}$ -n. ist, erfolgt durch Vergleich mit einer Lsg. von AsCl_3 , welche 0,8236 g As_2O_3 in 500 ccm enthält. 50 ccm dieser Arsenlg. sind 0,1 g Sb äquivalent; die Bromatlg. muß jede Woche kontrolliert werden. Als Indicator ist Methylorange zu verwenden. Die zu untersuchende Probe einer Legierung soll möglichst fein zerkleinert sein u. nicht mehr als 0,15 g Sb enthalten. Man bringt sie in ein Becherglas von 500 ccm und behandelt sie mit 25 ccm konz. HCl und 5 ccm einer gesättigten Lsg. von Br in konz. HCl (35 ccm Br und 250 ccm konz. HCl) bei bedecktem Becherglase u. unter schwachem Erwärmen auf einer warmen Platte. Sich hierbei nicht lösende Anteile müssen durch Schmelzen mit NaOH aufgeschlossen werden. Zur Reduktion des Antimons werden dann 3—4 g krystallisiertes Natriumsulfit hinzugefügt, worauf die Lsg. bei bedecktem Glase bis auf 10 ccm oder noch weniger eingengt wird. Sollten mehr als 2—3% Arsen anwesend sein, so ist nach Zusatz von 20 ccm konz. HCl und 5 ccm gesättigter SO_2 -Lsg. das Eindampfen zu wiederholen. Nun gibt man 20 ccm konz. HCl und 40 ccm h. W. hinzu, erwärmt zum Vertreiben von SO_2 , und läßt unter Umrühren bei wenigstens 60° die Bromatlg. einfließen. Kurz vor dem Ende der Rk. wird der Indicator zugesetzt und dann tropfenweise bis zum Verschwinden der Farbe titriert. Zeitweilig muß ein blinder Vers. angestellt werden, dessen Resultat 0,2 ccm nicht überschreiten soll. Man berechnet nach der Formel:
$$\frac{(\text{ccm Bromat per 1 g Substanz} - \text{Blindvers.}) 10}{\text{ccm Bromat auf 50 ccm Arsenlg.}} = \% \text{ Sb.}$$

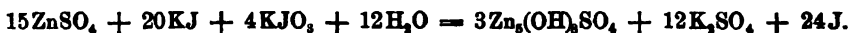
Die wichtigsten Fehlerquellen des Verf. sind die unvollständige Vertreibung von Arsen und SO_2 . Das Einengen der Lsg. darf nicht bis zur Trockne fortgesetzt werden, da SbCl_3 bei 195° flüchtig ist. Pb, Zn, Sn, Ag, Cr u. H_2SO_4 beeinflussen das Resultat nicht, dagegen erhöhen große Mengen von Ca- oder NH_4 -Salzen dasselbe. Fe erhöht die Zahlen, aber nicht so stark wie Cu. Da Fe in starker HCl fast gar nicht von SO_2 reduziert wird, so kann man bei genauer Beobachtung der Vorschrift diesen Fehler sehr klein machen; er beträgt bei 1% Fe 0,02%, und ist bei 5% Fe nur wenig größer. Cu wird hingegen partiell reduziert und gibt einen konstanten Fehler von 0,012%, Sb auf 0,1%, Cu; ist der Cu-Gehalt colorimetrisch bestimmt worden, so läßt sich hieraus eine Korrektur berechnen. Andernfalls muß das Sb durch Überführung in Sb_2O_3 durch Oxydation mit HNO_3 (1:2) vom Cu getrennt und durch Aufschließen wieder löslich gemacht werden. Die nach diesem Verf. gefundenen Zahlen stimmen mit den gewichtsanalytisch ermittelten gut überein. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1181—83. 31/12. [3/12.*] 1906.) FRANZ.

J. M. M. Dormaar, *Über die elektrolytische Antimonbestimmung*. Die Unters. der elektrolytischen Abscheidung des Sb aus seinen Sulfosalzen führt den Vf. zu folgenden Ergebnissen: 1. Der scheinbar zu hohe Antimongehalt, den die Elektrolyse der Sulfosalzlgg. gibt, scheint, wie schon durch HENZ ausgesprochen worden ist, stark zu steigen mit der Stromstärke und der Menge Sb, die sich in Lsg. befindet. — 2. Dieses Zuviel scheint nach Vers., bei denen das abgechiedene Sb mit H reduziert wurde, dem O zugeschrieben werden zu müssen. — 3. Der kleine Fehler, der auch nach dem Reduzieren des Metalls in H noch bleibt, scheint durch Ein-

schlüsse aus der Fl., namentlich durch S-Verbb. verursacht zu werden. — 4. Die Oxydation, die bei dieser Elektrolyse hauptsächlich den Fehler verursacht, erfolgt nicht durch atmosphärische Einflüsse, sondern scheint untrennbar an den Elektrolyseprozeß selbst gebunden zu sein. (Chemisch Weekblad 4. 55—66. 2/2. [Jan.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

Seth E. Moody, *Die jodometrische Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen*. In der Arbeit wird die Anwendung der in früheren Studien über die Hydrolyse von Sulfaten in Ggw. des Jodid-Jodatgemisches (Z. f. anorg. Ch. 51. 121; C. 1906. II. 1638) gewonnenen Erfahrungen auf die Analyse der technischen Aluminiumsulfate und Alaune geseigt. 15 g des feingepulverten Materials werden in W. gel., die Lsg. filtriert und zu 1 l verdünnt. Das Unlösliche wird gewogen. 25 ccm der Lsg. werden direkt mit KMnO_4 , weitere 25 ccm erst nach der Reduktion mit Zn titriert; man findet so das anwesende Ferro- und Ferrisalz. Zn wird durch Elektrolyse von 25 ccm nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure mit einer rotierenden Kathode bei einem Strom von 2 Amp. abgeschieden; das metallische Zn wird dann wieder in H_2SO_4 gel. und zur Best. des mitgefällten Fe mit KMnO_4 titriert. Sodann wird die Menge des aus dem Jodit-Jodatgemisch freigemachten J bestimmt; der bei der Hydrolyse gebildete Nd. wird als $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ gewogen; anwesendes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird ebenfalls vollständig hydrolysiert. Aus diesen Daten läßt sich nun die Zus. des Materials berechnen: Die gesamte Menge der Oxyde, vermindert um die Summe der einzeln bestimmten, gibt die Tonerde. Das Gesamtjod ist äquivalent der H_2SO_4 , deren Verteilung auf die einzelnen Oxyde nach den die einzelnen Hydrolysen darstellenden Gleichungen zu berechnen ist; die Zers. des ZnSO_4 verläuft abweichend von der normalen Form:



Das Gesamtjod, vermindert um die Summe der den einzelnen Sulfaten entsprechenden berechneten Jodmengen, gibt die Joddifferenz; ist diese positiv, so enthielt das untersuchte Material freie S., im anderen Falle freie Tonerde. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 483—87. Des. 1906; Z. f. anorg. Ch. 52. 286—91. 5/2. 1907. [2/12. 1906.] New-Haven. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)

FRANZ.

G. Siboni, *Ferro- und Ferrisalze*. Um zu wissen, ob eine Lsg. vorwiegend Ferro- oder Ferrisalze enthält, gießt Vf. einen Tropfen auf ein Blatt Papier. Nur bei Ferrosalzlsg. geht die grüne oder braune Färbung in wenigen Minuten in Gelbrot über; Ferrisalzlsg. verändert sich nicht. Ferrilsgg. sind beständiger als Ferrolsgg., die sich aber deshalb besser zu therapeutischen Zwecken eignen, d. h. leichter veränderlich u. assimilierbar im Organismus sind. Im festen Zustande und in konz. Lsg. sind Ferrosalze ebenso stabil wie Ferrisalze. (Boll. Chim. Farm. 46. 57—59. Jan.)

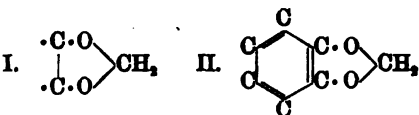
ROTH-Cöthen.

Hugh F. Watts, *Wolframsäurebestimmung in natürlichen und angereicherten Wolframerszen*. 1 g des sorgfältig gepulverten Materials wird in einem Becherglas mit 50 ccm konz. HCl und 15 ccm konz. HNO_3 unter einem Uhrglas 4 Stdn. lang nicht ganz bis zum Kochen erwärmt. Zur Trockenheit einzudampfen, ist nicht ratsam, da dabei die Wolframsäure leicht swl. in Ammoniak wird. Zu den verbleibenden 10—15 ccm fügt man 50 ccm h. W., gießt nach einer halben Stunde die klare Lsg. ab und wäscht den Rückstand zweimal mit 50 ccm h. W., zu dem man 5 ccm HCl gibt, aus. Die HCl bewirkt, daß die Wolframsäure sich gut setzt. Nun trennt man mit schwachem, etwas Ammoniumchlorid enthaltendem Ammoniak

die Wolframsäure von der Kieselsäure. Das Ammoniumchlorid hält die Kieselsäure auf dem Filter. Dann wird filtriert und mit Ammoniak gründlich ausgewaschen. Findet man in der Kieselsäure etwa noch unzersetztes Material, so ist der Prozeß nach Behandlung mit Königswasser zu wiederholen. Die ammoniakal. Lsg. wird dann abgeraucht (am besten in einem Porzellantiegel), hierauf werden die Ammoniumsalse mittels eines Bunsenbrenners abgetrieben und schließlich mit der vollen Hitze des Brenners (wegen des Flüchtigwerdens nicht über dem Gebläse) die Wolframsäure gegläht u. später als solche gewogen. Sie enthält bei sorgfältigem Arbeiten nur Spuren von SiO_2 . (Western Chemist and Metallurgist. Juli 1906; Chem. News 95. 19. 11/1. Boulder, Colorado.) ETZOLD.

C. H. Warren, *Notiz über die Bestimmung von Niob und Tantal in Gegenwart von Titan*. Die Nachprüfung der beiden Bestimmungsmethoden dieser 3 Metalle — nämlich das Anslaugen der Kaliumdisulfatschmelze mit k. W. oder die Best. des Titans und Niobs mit KMnO_4 mit darauffolgender colorimetrischen Best. des Titans — zeigt, daß mit diesen nur sehr roh angenäherte Werte erhalten werden; es fehlt also noch an einem analytisch brauchbaren Verf. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 520—22. Dez. 1906. Boston. Massachusetts Inst. of Techn. Lab. of Mineral.) FRANZ.

Emil Votoček und Viktor Veselý, *Über den quantitativen Nachweis von lose gebundenen Methylengruppen*. Nach VOTOČEK kondensiert sich das Carbazol in h. Eg. mit Formaldehyd in Ggw. von HCl oder konz. H_2SO_4 zu einem weißen, in den üblichen Lösungsmitteln unl. Prod. Diese Rk. läßt sich auf Verbb. übertragen, die unter obigen Bedingungen Methylengruppen abspalten, und kann daher zum Nachweis solcher Verbb. angewendet werden. — Die Vff. haben eine Reihe bekannter Verbb. untersucht, welche die Methylengruppe an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden haben. — Die an Sauerstoff gebundenen Methylengruppen werden nur dann nicht leicht abspalten, wenn sie einem fünfgliedrigen, aromatischen Kern angehören. Während Verbb. vom Typus I., wie alkoh. und reduzierende Zucker und ihre Carbonsäuren, leicht Methylen abspalten, ist dies bei Verbb. von der Form II., z. B. Piperonal, nicht der Fall.



— Die an Stickstoff gebundenen Methylengruppen sind bei allen aliphatischen und aromatischen Körpern lose gebunden. — Verbb., deren Methylengruppen an den Kohlenstoff eines Benzol- oder Naphthalinkernes (Diphenylmethanderivate) gebunden sind, reagieren nicht mit Carbazol. — Das Prod. aus Formaldehyd und Carbazol wurde bisher als ein Anlagerungsprod. von 2 Mol. Formaldehyd an 2 Mol. Carbazol aufgefaßt; es wurde ihm die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}$ (P. D. Ref.) erteilt. Es erscheint jetzt fraglich, ob in ihm ein einheitlicher Körper vorliegt, da aus Dimethylengluconsäure und Carbazol eine andere Verb., nämlich der von PULVERMACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2766) beschriebene Körper $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N})_2$ erhalten wurde. — Zur Ausführung der Rk. löst man die zu untersuchende Substanz in h. Eg., gibt eine h. Lsg. von Carbazol in Eg., sowie einige Tropfen rauchender HCl oder konz. H_2SO_4 hinzu und kocht längere Zeit, falls sich nicht sofort ein Nd. bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 410—14. 2/2. [9/1.] Prag. Böhm. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

E. A. Mann u. C. E. Stacy, *Das Allen-Marquardt-Verfahren zur Bestimmung der höheren Alkohole*. (cf. SCHIDROWITZ, KAYE, The Analyst 30. 190; C. 1905. II. 276.) Wird die Extraktion des Fuselöls mit Kohlenstofftetrachlorid bei Temperaturen über 15°C . (60°F .) ausgeführt, so gehen mit steigender Temperatur zu-

nehmende Mengen Äthylalkohol ebenfalls in das Extraktionsmittel über, so daß also bei der Titration ein für das Gesamtgewicht der zu erhaltenden Ba-Salze zu hoher Verbrauch an Ba(OH)₂ abgelesen wird, aus dem allein der Gehalt an Fucisöl demnach nicht berechnet werden darf. Ferner erweist sich die Vortitration auf Mineralsäuren mit Methylorange als unsuverlässig, da dieser Indicator auch mit Fettsäuren reagiert; und sie ist sogar überflüssig, da die Unters. ergeben, daß bei einem Blindvers. mit Chromsäure und Kohlenstofftetrachlorid keine nachweisbaren Mengen S. abdestilliert werden können; nur ganz geringe Mengen Cl können als Zern.-Prod. des OCl₂ beobachtet werden. Die Oxydation des CCl₄-Extraktes ist zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen vorzunehmen, da beim Kochen unter Rückfluß Verluste nicht zu vermeiden sind. Schließlich empfiehlt es sich, wenn die Extraktion bei genügend tiefer Temperatur erfolgte, die höheren Alkohole allein aus dem Ergebnis der Titration zu berechnen, indem man die gefundene Säure als Valeriansäure ansieht, und auf eine Best. der Ba-Salze zu verzichten, da beim Eindampfen der wss. Lsg. derselben sich Valeriansäure verflüchtigt. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1125—29. 15/12. [3/11.*] 1906.)

FRANZ

B. O. Herzog, Zum chemischen Nachweis einiger physiologisch wichtiger Stoffe.
1. Milchsäure. Die Rk.:



(vergl. HERZOG und LEISER, Monatshefte f. Chemie 22. 357; C. 1901. II. 189) kann mit Erfolg zum Nachweis der Milchsäure angewendet werden; bereits kleine Mengen werden durch den entwickelten Acetaldehyd erkannt. Die Rk. läßt man am besten bei Ggw. einer Spur A. in einem Kölbchen oder Reagensglase vor sich gehen u. leitet durch ein Knierohr die Rk.-Prodd., CO₂ und Acetaldehyd, in wenig W. Der Aldehyd wird durch etwas Nitroprussidnatrium u. Piperidin nachgewiesen. — 2. Aminosäuren. Die Chlorhydrate derselben werden in der Kälte vorsichtig mit Silbernitrit in die α -Oxysäuren umgewandelt und deren Ag-Salze mit J wie oben behandelt. Man kann so Glykokoll u. Alanin nebeneinander erkennen u. von höheren Homologen unterscheiden. — 3. Quant. Best. des A. in wss. Lsgg. 1 g KMnO₄ in 500 ccm konz. H₂SO₄ gel., zeigt eine smaragdgrüne Färbung. Zu 20 ccm dieser Lsg. läßt man die Alkohollsg. tropfenweise zufließen. Dabei wandelt sich die Farbe in olivengrün, dann in Braun, schließlich in Rot um. Man unterbricht den Alkoholzusatz eben vor Eintreten der Zwiebelfärbung: tritt sie nach 5 Minuten langem Stehen nicht ein, während sie in einer zweiten Probe, bei der man einen Tropfen mehr von der Alkohollsg. zugesetzt hat, erscheint, dann ist eben richtig titriert. Arbeitet man unter solchen Bedingungen, dann zeigt 1 ccm Alkohollsg. den A.-Gehalt in % an. Die besten Resultate erhält man zwischen 1—0,5%, A., unterhalb 0,2% werden die Fehler zu groß. (Festschrift ADOLF LIEBEN 440—43. 29/1.; LIEBIGE Ann. 351. 263—66. 22/2. 1907. [1/6. 1906.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.)

ROMA.

A. Oetker, Calciumtartrat als Anzeichen für das Vorhandensein von Weinsäure. Gegenüber SULLIVAN und CRAMPTON (S. 374) teilt Vf. mit, daß er schon seit langer Zeit Weinsäure mkr. durch die charakteristischen rhombischen Oktaeder seines Calciumsalzes nachweist, jedoch verwendet er eine Lsg. von *ameisensaurem Kalk* (1 + 9), mit welcher der Nd. in der Lsg. der freien Weinsäure viel schneller erfolgt (Empfindlichkeit mindestens 1 : 1000) als bei der Weinsteinrk. Citronensäure gibt mit *ameisensaurem Kalk* nicht in der Kälte, sondern erst auf dem Wasserbade einen Nd. (mkr. Nadeln), während Äpfel- und Bernsteinsäure überhaupt keine Fällung geben. (Chem.-Ztg. 31. 74. 23/1. [9/1.] Bielefeld. Chem. Lab. der Backpulver- u. Nährmittelfabrik Dr. A. OETKER.)

HAHN.

F. H. Alcock. *Natriumsalicylat* wird auf folgende Weise quantitativ bestimmt: 0,5 g Na-Salicylat werden mit 0,5 g NH_4Cl in 10 ccm W. gelöst u. zur Trockene gedampft. Dabei spielt sich folgende Rk. ab:



Ammoniak und Salicylsäure, auch das überschüssige NH_4Cl verdampfen beim Glühen, das zurückbleibende NaCl aber wird mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 titriert. Ist Phenol anwesend, so wird es bei dieser Arbeitsweise leicht bemerkt. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 597. 1/12. 1906.)
LEIMBACH.

Alexander Watt, *Bericht über die Zuckerbestimmung auf volumetrischem Wege.* Vf. weist auf die Schwierigkeiten hin, die entstanden sind, durch die Benutzung verschiedener Methoden seitens der einzelnen Chemiker und auf die Fehlerquellen, die bei Anwendung der volumetrischen Methode sich ergeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 628—32. Nov. 1906; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1907. 201—6. Febr. 1907. [Aug. 1906.]* Vortr. vor d. Intern. Komm. f. einheitl. Zuckerunterss. zu Bern.)
BRAHM.

Gabriel Bertrand, *Die Bestimmung der reduzierenden Zucker.* Vf. empfiehlt, die Zuckerlag. mit überschüssiger FEHLING'scher Lag. genau 3 Minuten lang zu kochen, das abgeschiedene Cu_2O mit schwefelsaurer Ferrisulfatlsg. umzusetzen und das gebildete Ferrosulfat mit KMnO_4 zu titrieren. Durch Multiplikation des Eisentiters der KMnO_4 -Lsg. mit 1,1377 erhält man den Kupfertiter. In einer Reihe von Tabellen werden die den Kupferwerten entsprechenden Zuckerwerte für Glucose, Invertzucker, Mannose, Galaktose, Sorbose, Xylose, Arabinose, Dioxyceton, Maltose und Lactose mitgeteilt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1285—99. 20/12. 1906; Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 7—18. Jan. 1907.)
DÜSTERBEHN.

A. Beythien und A. Friedrich, *Über den Nachweis von Rohrzucker in Milchsucker.* Bei einer Nachprüfung der bis jetzt für den Nachweis von Rohrzucker in Milchsucker vorgeschlagenen Farbbenrkk. ergab sich folgendes: Zunächst stützt man die Substanz nach dem Vorschlage von E. SCHMIDT auf konz. H_2SO_4 . Die Proben, welche hierbei 5 Minuten lang unverändert bleiben, können unbedenklich als praktisch rohrzuckerfrei angesehen werden, während die geschwärzten einigen weiteren Rkk. zu unterwerfen sind. Als solche kommen, was Empfindlichkeit und Einfachheit der Ausführung anbetrifft, in erster Linie die Oxalsäureprobe von LORIN (Z. f. anal. Ch. 19. 107) und die SEELIOWANOW'sche Resorcinrk. in der Modifikation von PINOW (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 9. 667) in Frage, danach das Verhalten gegen Sesamöl u. Ammoniummolybdat mit HCl . Fällt auch eine von diesen Rkk. positiv aus, so ist die Gegenw. von Rohrzucker (bzw. Lävulose) erwiesen, und die Menge desselben durch Ermittlung der Polarisation und des Reduktionsvermögens zu bestimmen.

Weiteren Aufschluß über den Reinheitsgrad des Milchruckers gewährt noch die Behandlung mit W., wobei Casein und unl. Mineralsalze sich zu erkennen geben. Auch ist es notwendig, die Menge und Zus. der Asche zu bestimmen. — Von 66 auf diese Weise untersuchten Milchsuckerproben enthielt keine nachweisbare Mengen von Rohrzucker und nur eine 0,6% Casein. (Pharm. Zentr.-H. 48. 39—44. 17/1. 1907, [Des. 1906.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt.)
DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Methylpentosen.* Nach dem zur Best. der Pentosen vom Vf. angegebenen Verf. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 114. Abt. II b) erfolgt eine quantitative Überführung der Methylpentose in Methylfurfurol. Die Formel der Berechnung ist, wenn a ccm n-Disulfid

verbraucht wurden: Methylpentose = $a \cdot \frac{164}{2}$ = A. 82 mg. — *Zur Best. von Pentosen und Methylpentosen nebeneinander* wurde die Pentose qualitativ als Barytverb. abgeschieden (vgl. BERGELL u. SULEIMAN BEY, Z. f. klin. Med. 39. Heft 3 u. 4). Diese Barytverb. wird durch Dest. mit HCl nach dem angegebenen Verf. in Furfurol übergeführt und dieses titrimetrisch bestimmt. Vorher hat man eine gleiche Menge des Gemisches der Pentosen und Methylpentosen mit HCl destilliert u. bestimmt, wieviel Disulfit das entstandene Furfurol und Methylfurfurol gebunden haben. (Festschrift ADOLF LIEBEN 164—69. 11/1.; LIEBIGS Ann. 351. 38—43. 22. 1907. [9/5. 1906.] Wien. Chem.-mikr. Lab. von M. und A. JOLLES.) ROMA.

G. Gastine, *Über die Anwendung von polarisiertem Licht zum mikroskopischen Nachweis der zusammengesetzten Stärkekörner von Reis und Mais im Weizenmehl* (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1207; C. 1906. II. 280). Die in der l. c. angegebenen Weise hergestellten Präparate werden im einfach u. durch Zuhilfenahme eines Gipsblättchens polarisierten Licht u. Mk. geprüft. In beiden Fällen erhält man bei den zus. Stärkekörnern charakteristische Bilder, welche an der Regelmäßigkeit der Form und Lage der Stärkekörner in den Zellen resultieren. Im dunkeln, einfach polarisierten Feld erscheinen die mehrere Zellen umfassenden Stärkekörner des Reises glänzend erleuchtet mit einem granitartigen Gefüge. In chromatisch polarisierten Licht lassen die blauen u. hellorangenen Farben ein charakteristisches lineares Netz erscheinen, denn das Gefüge desselben hängt von den regelmäßigen Dimensionen der Körner der Reisstärke ab. Das Maismehl enthält Stärkekörner von ziemlich verschiedener Form; immerhin werden auch bei dieser Getreideart, deren polarisierte Stärke ebenfalls glänzt, die gleichen symm. Bilder erhalten. Das bei chromatischer Polarisation auftretende Netz ist natürlich weitmaschiger, als das der Reisstärke. Hirse-, Buchweizen-, Sommerlölchstärke u. viele andere zus. Stärkekörner zeigen ein analoges Verhalten.

Leguminosenstärke ist nach MOTTESSIER durch die charakteristische Form ihrer Stärkekörner und deren glänzende Polarisation in verd. Glycerin leicht zu erkennen. Das Gleiche gilt für die Weizenstärke. Letztere zeigt das erwähnte Netz mit symm. Maschen nicht. — Diese Art der Unters. kann mit einer um die Hälfte geringeren Vergrößerung ausgeführt werden, als die l. c. beschriebene Art. Beide Methoden ergänzen sich gegenseitig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 35—37. [7/1.]

DÜSTERBERG.

Klein und Janoss, *Untersuchung über die Genauigkeit der Gerberaschen direkten Rahmfettbestimmung mittels des Produktenbutyrometers*. Vff. haben das GERBERsche Verf. zur direkten Rahmfettbest. mittels des Produktenbutyrometers einer ersten Prüfung unterzogen und fanden, daß Milchfettbest. nach GERBER gute Resultate (kontrolliert mit den genauesten Methoden von ADAMS und GOTTLIEB-RÖSS) ergaben, während Rahmfettunterss. stets höhere Zahlen lieferten, als die Gewichtsanalyse.

Bei ihren Verss. verdünnten die Vff. konz. Rahm derart mit Magermilch, daß in Abstufungen von ungefähr je 5%, Fett von jeder Ausgangsprobe 5—7 Proben Rahm mit niedrigerem Fettgehalt erhalten wurden. Der Fettgehalt der einzelnen Proben bewegte sich zwischen 8 und 40%, und darüber. Der Fettgehalt der zur Verdünnung verwendeten Magermilch wurde vorher nach GOTTLIEB doppelt bestimmt. In dieser Weise wurden 5 Rahmsorten (also insgesamt 35 Proben) nach beiden Verf. auf ihren Fettgehalt untersucht. Der Fettgehalt der verd. Rahmproben wurde einerseits nach beiden Methoden direkt ermittelt, andererseits aus dem Fettgehalt der unverd. Probe u. dem der zugehörigen Magermilch berechnet. In einer großen Tabelle haben Vff. die Resultate der 5 Versuchsreihen niedergelegt; man

ersieht daraus, daß die mittleren Abweichungen des nach GERBER von dem nach GOTTLIEB gefundenen Fettgehalte bei den unverd. Rahmproben am größten sind und mit dem Grade der Verdünnung derartig abnehmen, daß bei einem Fettgehalt von etwa 8% vollständige Übereinstimmung zwischen beiden Verf. erreicht ist. Eine zweite Tabelle bringt für jedes Verf. die Differenzen aus den gefundenen und berechneten Fettgehaltssahlen; die GERBERSchen Differenzsahlen sind viel größer als die GOTTLIEBSchen. Daraus ist mit Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß die GOTTLIEBSchen Werte der Wirklichkeit näherstehende Zahlen, als die GERBERSchen darstellen müssen. Auffallend ist, daß die GERBERSchen Differenzen größtenteils nach der — (im Mittel $-0,082\%$), die GOTTLIEBSchen nach der + Seite (im Mittel $+0,047\%$) fallen. Sind nach GERBER die Zahlen für die unverd. Rahmproben zu hoch, so müssen auch die bei den Verdünnungen berechneten Zahlen im Durchschnitt höher sein, als die durch die Unters. gefundenen. Nach diesen Ausführungen kann mit ziemlicher Sicherheit als erwiesen betrachtet werden, daß bei der Unters. fettreichen Rahms nach GERBER der Fettgehalt tatsächlich zu hoch gefunden wird. Um nun auch völlige Klarheit zu schaffen, ob die GOTTLIEBSchen Fettgehaltssahlen bei fettreichem Rahm nicht zu niedrig sind, wurden noch weitere Bestat. nach beiden Methoden in folgender Weise durchgeführt:

Fettreicher Rahm wurde nach beiden Verf. dreimal untersucht und aus je der 3 Bestat. das Mittel gezogen. Hierauf wurden die Proben mit genau der 9fachen Menge Magermilch von bekanntem Fettgehalt gemischt, gewissermaßen eine Vollmilch hergestellt, und deren Fettgehalt nach beiden Verf. dreimal bestimmt und daraus wieder das Mittel genommen. Aus den Fettsahlen des Rahmes und der Magermilch wurde der Fettgehalt der gebildeten Vollmilch berechnet u. dieser mit dem durch die Unters. gefundenen Zahlen verglichen. Da bei Vollmilch nach beiden Methoden der richtige Fettgehalt gefunden wird, so diente dieser zum Prüfstein der berechneten Zahlen. Waren also die Rahmfettbestat. richtig, so mußten auch die aus ihnen errechneten Zahlen mit dem durch die Unters. gefundenen Fettgehalt der gebildeten Vollmilch übereinstimmen. Infolge der 10fachen Rahmverdünnung muß ein Fehler etwa das 10fache der Abweichung betragen, die zwischen dem berechneten und dem durch die Unters. gefundenen Fettgehalt der regenerierten Vollmilchutage tritt. In einer dritten Tabelle sind die Ergebnisse von 3 Versuchsreihen niedergelegt. Die Abweichungen beim Rahm sind bei beiden Verf. ebenso groß, wie bei den früheren Bestat. Beim verd. Rahm, bzw. der gebildeten Vollmilch herrscht zwischen beiden Verf. sehr gute Übereinstimmung. Man sieht ferner, daß die für die regenerierte Milch aus dem Rahmfett durch Rechnung abgeleiteten Zahlen zwischen beiden Methoden erheblich voneinander abweichen. Beim GOTTLIEBSchen Verf. stimmen die durch Rechnung gefundenen Zahlen ausgezeichnet überein, während nach GERBER eine Übereinstimmung der Zahlen fehlt. Die Abweichungen der letzteren betragen $0,099-0,148\%$. Daraus kann mit Bestimmtheit geschlossen werden, daß die GOTTLIEBSche Methode selbst bei sehr fettreichem Rahm durchaus richtige Zahlen gibt; während das GERBERSche Verf. für solchen Rahm stets zu hohe Fettsahlen liefert.

Vff. haben nun noch versucht, für das GERBERSche Verf., um auch mit ihm brauchbare Werte zu erhalten, eine mathematische Korrektur zu finden. Der GERBERSche Korrekturabzug von $0,5\%$ befriedigt nicht; da derselbe bei fettreichem Rahm zu niedrig und bei geringerem Fettgehalt noch zu hohe Zahlen liefert. Vff. fanden nun, daß die Differenzen um etwa $0,30\%$ für Unterschiede im Fettgehalt von 10% ansteigen (bei niedrigerem Fettgehalt etwas kleiner, bei höherem etwas größer), so daß von 8% Fett an beginnend für je 1% Steigung des Fettgehaltes sich im Durchschnitt eine Steigung der Differenz gegen den wirklichen Fettgehalt um $0,03\%$ ergibt. Hieraus leitet sich für die Ermittlung des wahren Fettgehaltes aus der am

GERBERschen Produktenbutyrometer abgelesenen Zahl die Formel ab: $F - F_1 - 0,03 (F_1 - 8)$ (F = wirkl. Fettgehalt; F_1 = am Butyrometer abgeles. Fettgehalt). Diese Formel gibt sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen der GERBERschen und der GOTTLIEBSchen Rahmfettbest.; die Unterschiede übersteigen meist nicht 0,2 bis 0,3%. Sehr annähernd gleiche Zahlen erhält man auch bei Anwendung nachstehender Skala:

Fettgehalt:	10	15	20	25	30	35	40	45 %
Korrektur:	0,10	0,25	0,40	0,55	0,70	0,85	1,0	1,15 %

(Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 1—18. Jan.)

GERBER

Herbert S. Shrewsbury, *Die Bestimmung von Konservierungsmitteln in Milch*. Formaldehyd wird nach der von LIVERSEGE angegebenen colorimetrischen Methode The Analyst 26. 151; C. 1901. II. 237) durch konz. H_2SO_4 und Ferrichloridlg. folgendermaßen sehr genau bestimmt: Von einer Formaldehydlg. 1:1000 verdünnt man in einem 1 Unzenglas 1 cem mit reiner Milch auf 100 cem, gibt davon 2, 4, 6 und 8 cem in Fläschchen und füllt sie mit Milch auf 10 cem auf; so erhält man Milch, welche 2, 4, 6 und 8 Teile Formaldehyd in 1000000 Teilen enthält; dies sind die Vergleichsalgg. Als Reagens dient eine Mischung von $3\frac{1}{2}$ cem Ferrichloridlg. (5,4 g in 100 cem), 40 cem W. und 100 cem konz. reiner H_2SO_4 . Zur Ausführung der Probe gibt man 7 cem des Reagens zu 10 cem Milch, sowie zu den obigen Vergleichsalgg. und läßt die Flaschen 16 Stunden, am besten über Nacht, stehen; man erhält so unter der Fettschicht klare, gefärbte Fl., welche gut vergleichbar sind. Enthält die Milch mehr als 4 Teile Formaldehyd auf 1000000 Teile, so muß sie mit reiner Milch verdünnt werden; zur colorimetrischen Best. nimmt man davon 4 cem, gibt 6 cem W. und 7 cem Reagens hinzu und vergleicht sie mit Vergleichsalgg., welche die gleiche Menge Vollmilch enthalten.

Borsäure. Die Titration von Borsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure bei Ggw. von Glycerin nach der Methode von MANNING und LANG (J. Soc. Chem. Ind. 26. 397; C. 1906. II. 819) gab keinen scharfen Übergang; ein anderer geeigneter Indicator konnte nicht ermittelt werden. Dagegen gelang die Best. der Borsäure nach mehrmaliger Fällung der Phosphorsäure bei Gg. von Calciumchlorid in neutraler Lsg. in folgender Weise: Man dampft 70 cem Milch mit 7 cem etwa 3-n. NaOH über kleiner Flamme zur Trockne, versacht den Rückstand und glüht ihn bei heller Rotglut, bis er weiß geworden. Nach Ausziehen mit kochendem W. filtriert man in ein 100 cem Kölbchen, löst den Rückstand in wenig starker HCl und gibt diese Lsg. ebenfalls zu dem Flascheninhalt. Sodann neutralisiert man bei Ggw. von Phenolphthalein mit verd. NaOH, bis eben Rotglut eintritt, gibt einige Tropfen ca. n. $CaCl_2$ -Lsg. hinzu, und wenn die rote Farbe wieder verschwunden ist, von neuem tropfenweise n. NaOH u. wiederholt dies abwechselnde Zugabe, bis ein geringer Überschuß beider Reagensien vorhanden ist; schließlich füllt man zur Marke auf und filtriert. Das Filtrat wird bei Ggw. von Methylorange mit n. HCl neutralisiert, 5 Minuten gekocht, abgekühlt, mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisiert, $\frac{1}{2}$ des Volumens Glycerin hinzugefügt und unter Verwendung von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH autitriert. Werden mehr als 1,5 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gebraucht, so löse man den Phosphat-Nd. in einigen Tropfen starker HCl, bringe die Fl. in dem zuerst angewandten Kölbchen auf 70 cem, fülle sie wieder durch Zugabe von NaOH bis zur alk. Rk. bei Ggw. von Phenolphthalein, beende mit n. NaOH, filtriere und bestimme die Borsäure im Filtrat. Wenn nochmals mehr als 1,5 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gebraucht werden sollten, muß das Verf. wiederholt werden. Schließlich ist noch für den Säuregehalt des verwendeten Glycerins ein Abzug zu machen (0,1 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH für 10 cem Glycerin). Durch Multiplikation mit

0,0062 erhält man die Anzahl g H_2BO_3 . (The Analyst 32. 5—14. Januar. [6. Dec. 1906*].) DITTRICH.

Nicola Petkow, *Über den Nachweis von Cottonöl*. Auf Grund der Unters. einer größeren Zahl von Ölen kommt Vf. zu dem Schluß, daß ein und dasselbe Öl nicht gleichstark reagiert, wenn man es nach den verschiedenen Modifikationen der BECCHEschen Rk. prüft, und daß es Öle gibt, welche mit dem BECCHEschen Reagens schwächer reagieren als mit dem HALPHENSchen und umgekehrt, daß also die aktive Substanz, welche die Ursache der HALPHENSchen und BECCHEschen Rk. ist, nicht als eine und dieselbe Substanz anzusehen ist. Die Empfindlichkeit der BECCHEschen Rk. ist von der relativen Menge der angewandten Silbernitratlg. abhängig u. größer, wenn man sie nach der schweizerischen Vorschrift [10 cem Öl werden mit 3 cem des Reagens — 1 g $AgNO_3$ in 5 cem W. gelöst werden mit 200 cem A., 40 cem Ä. und 0,1 cem HNO_3 (1,4) versetzt — gemischt und 15 Minuten im Wasserbade gekocht] ausführt. Die aktive Substanz scheint keine gewöhnliche α - β -ungesättigte, sondern eine schwer reduzierbare seltenere Fettsäure zu sein, und ist nur in ganz minimalen Mengen in den Ölen enthalten. Da es Cottonöle gibt, welche sich nicht gleichartig gegen beide Reagenzien verhalten, müssen zur Kontrolle beide Rkk. angeführt werden. Die colorimetrische Best. des Cottonölgehaltes ist nicht sicher. (Z. f. öffentl. Ch. 13. 21—25. 30/1. 1907. [14/12. 1906.] Sofia. Staats-Lab.)

DITTRICH.

Ch. Blares, *Nachweis kleiner Mengen von Arachisöl im Olivenöl*. Vf. hat die früher (Rép. de Pharm. 1897. 446; Pharm. Zentr.-H. 39. 32; C. 98. I. 477) angegebene Methode noch empfindlicher gestaltet, so daß man noch 5% Erdnußöl erkennen kann. In einem kleinen Glaskolben mit Rückflußkühler läßt man 2 cem des betreffenden Öles 10 Min. mit 20 cem alkohol. (90%ig.) 5%ig. KOH kochen und filtriert dann in zwei trockene Versuchsröhrchen. Das eine von diesen läßt man an einem kühlen Orte 24 Stdn. stehen, während man das zweite mit 2,5 cem absol. A. schüttelt u. verschlossen aufbewahrt. Dieses letztere Röhrchen gibt dann auch bei Temperaturen von 17—18° selbst bei Ggw. von nur 3—4% Erdnußöl einen flockigen Nd. Das erste Röhrchen dagegen gestattet, noch 8—10% bei Temperaturen unter 15°, vielleicht auch noch 5—6% Erdnußöl zu erkennen. Die Ggw. von mehr als 10% Cottonöl, das übrigens leicht nachweisbar ist, stört die Zuverlässigkeit der angegebenen Reaktion. (Les Corps Gras industriels 33. 210. 1/2.)

ROTH-Cöthen.

Ernst Fischer, *Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Wein mit Rücksicht auf die Anforderungen des neuen Zolltarifs*. Für die zollamtliche Best. des Alkoholgehaltes der Weine, der neuerdings in Gewichtsprozenten angegeben, aber durch Dest. von Volumen zu Volumen bestimmt werden soll, hat Vf. ein „Nomogramm“ genanntes, beschriftetes Linienbild gezeichnet, welches nach den Zahlen der „Anweisung des Bundesrats zur chemischen Unters. des Weines vom 11. Juni 1896“ (zu beziehen von C. HEYMANN, Berlin) berechnet ist. Es gestattet, die Gewichtsprocente Alkohol aus der D. des Weines und der des alkoh. Destillats (Dest. von Maß zu Maß) durch Auflegen eines geraden Lineals, ohne jede Rechnung und ohne Benutzung von Alkoholtafeln direkt abzulesen. Die Redaktion der Chem.-Ztg. stellt eine vergrößerte Ausführung des im Original abgebildeten Nomogramms ihren Lesern zur Verfügung. (Chem.-Ztg. 31. 2—3. 2/1.)

HAHN.

Philip Schidrowitz, *Bemerkung zu der Bestimmung von Mineralsäuren in Weinessig*. Vf. verteidigt seine Methode zur Best. von Mineralsäure in Weinessig (The Analyst 28. 233; C. 1903. II. 742) gegen die Angriffe von RICHARDSON und LEONARD BOWEN (J. Soc. Chem. Ind. 25. 836; C. 1906. II. 1361), in dem er auf

die Einfachheit der Ausführung — gegenüber der von den letzteren vorgeschlagenen indirekten Methode — und die guten Resultate bei richtiger Innehaltung der Vorschriften hinweist. (The Analyst 83. 3—5. Januar 1907. [5. Dezember 1906*].)

DITTRICH.

E. Prior, Die Bonitierung der Braugerste. Der Besprechung der Grundsätze, nach denen die Bewertung der Braugerste vorzunehmen ist, schickt Vf. die physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften der Gerste, welche von Einfluß auf ihre Verwendbarkeit sind, voraus. Der Boniteur hat zuerst die Frage zu beantworten, ob die Gerste gesund ist; dann kommen Feststellungen der Farbe, Kornform, Spelsenbeschaffenheit u. a. m. in Frage. Diese subjektiven Ermittlungen einer Reihe von Gersteneigenschaften geben noch keinen sicheren, einwandfreien Aufschluß über die Vermälzungsfähigkeit der Gerste, das daraus erzeugte Mals und Bier. Deshalb sind noch objektive Feststellungen erforderlich. Vf. rühmt HAASES Verdienste in dieser Frage. Das Wiener Bonitierungssystem, das die Verunreinigungen, Ausbeute, das Hektolitergewicht, 1000-Körnergewicht, den Mehligkeitsgrad, den Auflösungsgrad, den Spelsengehalt u. Gehalt an Protein mit berücksichtigt, bedeutet einen Fortschritt, weist aber noch Lücken auf, wie Vf. darlegt. Es gestattet u. a. folgende wichtige Schlüsse: 1. Die objektive Ermittlung der Verunreinigungen und des Ausputzes gibt einwandfrei Aufschluß über die Putzung der Gerste und den Prozentsatz von vermälzungswürdigen Körnern. — 2. Die Best. des Auflösungsgrades gestattet Schlüsse auf des Verhalten der Gerste in der Weiche und im Verein mit dem Proteingehalt auch solche auf die zu erwartende Lag. der Gerste auf der Tenne und die Lag. des Malzes zu ziehen. — 3. Die Ermittlung des Hektolitergewichtes, des 1000-Körnergewichtes u. Spelsengehaltes gibt, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, Aufschluß über den Gehalt der Gerste an wertvollen Substanzen. (Allgem. Z. f. Bierbrau. u. Malsfabr. 1907. Jan. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauindustr. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

O. Schumm, Über den Nachweis von Blut in den Faeces. Vf. hat vor einiger Zeit in einer (1906 bei FISCHER in Jena erschienenen) Broschüre ein Verf. zum Nachweis von Blut, besw. Hämatin in Faeces veröffentlicht, das auf mkr. Betrachtung etwaiger verdächtig aussehender Partien und darauffolgender chemischer, besw. chemisch-spektroskopischer Unters. beruht. Das chemische Verf. ist von SCHLESINGER und HOLST (Deutsch. med. Wochenschr. 32. Nr. 36) nachgeprüft worden; dieselben haben eine Modifikation dieser „Bensidinprobe“ ausgearbeitet. Vf. legt dar, daß diese Modifikation unter näher erörterten Einschränkungen empfohlen werden kann, und zwar besonders als eine empfindliche Vorprobe und für Massenunters. Da sie bei positivem Ausfall nicht unter allen Umständen als eindeutig gelten kann, so wären im Zweifelsfalle als Kontrollprobe die vom Vf. angegebenen Versuchsbedingungen anzuwenden (modifizierte WEBERsche Probe). Letztere bietet außer ihrer Verlässlichkeit noch den Vorteil, daß mit dem dargestellten Extrakt gleichzeitig die spektroskopische Unters. ausgeführt werden kann, die besonders deswegen von Bedeutung ist, weil sie am besten gestattet, die Menge des etwa vorhandenen Blutes wenigstens annähernd abzuschätzen (vgl. auch Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 59; 46. 510; C. 1904. I. 972; 1906. I. 507). (Münch. med. Wchschr. 54. 258—59. 5/2. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. des allgem. Krankenhauses.)

PROSKAUER.

J. Gordon Parker u. H. Garner Bennett, Das Entgerben der Lösungen in der Gerbstoffanalyse. Im Hinblick auf die notwendige Ersetzung des bisherigen offiziellen Verf. werden die hierzu vorgeschlagenen Methoden: PAESSLERS Hauptfiltermethode mit schwach chromiertem Hauptpulver, KOPECKYS Macerationsverf. mit stark chro-

miertem Hauptpulver und die amerikanische Schüttelmethode (cf. S. 381) einer vergleichenden Unters. unterzogen, indem nach diesen Vorschriften eine Anzahl von Gerbstoffextrakten und Gemischen von Tannin mit Nichtgerbstoffen (Gallussäure, Dextrin, Glucose, Calciumacetat, Calciumlactat, Magnesiumsulfat, Kochsalz, Natriumbisulfit, Oxalsäure) in verschiedenen Mengenverhältnissen analysiert werden. Dabei ergibt sich, daß KOPECKYS Pulver, wenigstens wenn es älter ist, eine zu geringe Absorptionseigenschaft besitzt, was wohl damit zusammenhängt, daß es selbst bei 24-stünd. Einweichen nicht wieder feucht wird; es lassen sich also immer noch Gerbstoffe in den Lsgg. nachweisen. Außerdem ist der notwendige Zusatz von Essigsäure mit mehreren Nachteilen verbunden, denn bei der Unters. von Extrakten färbt sich der Rückstand beim Eindampfen dunkel, ohne daß die Ursache hiervon bekannt ist, ferner besteht auch die Möglichkeit einer Einw. der wahrscheinlich zu großen Menge Säure auf das Tannin, wodurch die Resultate beeinflusst werden müßten. Der wichtigste Einwand gegen PAESSLERS Verf. ist die zu große Aufnahmefähigkeit des chromierten Pulvers gegen Nichtgerbstoffe und weiterhin die Unsicherheit bezüglich seiner Beständigkeit. Demgegenüber ist die amerikanische Methode leicht zu handhaben und zuverlässig in den Resultaten, so daß ihre Annahme als die offizielle empfohlen wird. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1193—1200. 31/12. [3/12.*] 1906; Collegium 1907. 37—56. Jan.-Febr. 1907. London. Leather Ind. Lab. HEROLDS Inst.)

FRANZ.

H. R. Procter und H. G. Bennett, *Die gegenwärtige Entwicklung der Gerbstoffanalyse*. Die Kritik der zum Ersatz der offiziellen Methode vorgeschlagenen neuen Verff. (s. vorst. Ref.) ergibt die Überlegenheit der amerikanischen Schüttelmethode. Die dieser gegenüber noch bestehenden Einwände, das langwierige Chromieren des Hauptpulvers, die lästige Korrektur durch die Wasserbest. des feuchten Pulvers und die wahrscheinlich viel zu kleine Menge des aufgenommenen Chroms betreffend, sollen möglichst durch die noch nicht beendeten Versa. entkräftet werden, so daß einer Annahme des Vf. nichts mehr im Wege steht. Eine Beschleunigung und Erhöhung der Chromierung kann durch Verwendung einer wesentlich konzentrierteren Chromsalzslsg., welche durch langsamen Zusatz von NaOH alkal. gemacht wird, erreicht werden. Da nämlich das vom Hauptpulver aufgenommene Chromsalz basische Zus. besitzt, so wird das für dieses erforderliche Gleichgewicht in einer basischen Lsg. viel schneller erzielt, als durch die Hydrolyse beim langwierigen Auswaschen. Unter den Chromsalzen erweist sich $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ als am besten geeignet; vor allem wird bei seiner Verwendung die Anwesenheit flüchtiger organischer Säuren vermieden, die oft einen störenden Einfluß auf die Nichtgerbstoffe ausüben.

Für die Behandlung der Feuchtigkeit des lufttrockenen Pulvers wird folgendes vorgeschlagen: Diese wird ein für allemal bestimmt, worauf das Pulver zum Schutz vor Veränderung in einem luftdichten Gefäß aufbewahrt wird. Man berechnet dann die 6,5 g des trockenen Pulvers entsprechende Menge und chromiert nach der Vorschrift je nach Zahl der Analysen ein Vielfaches davon. Durch diese Zahl teilt man das Gewicht des erhaltenen Chromhauptpulvers, wägt die für eine Analyse berechnete Menge Q schnell ab und bringt sie in das Schüttelgefäß, wozu noch 100 ccm der zu untersuchenden Lsg. und (56,5 — Q) ccm W. gegeben werden; so erhält man einschließlich der Hauptpulverfeuchtigkeit 150 ccm FL. Die Versa. über die Beständigkeit des feuchten Hauptpulvers sind noch nicht beendet, was auch für die immerhin als möglich erscheinende Einführung einer Rotationsmaschine für den gewöhnlichen Schüttelapparat gilt. Als Reagens auf eventuell nicht absorbierte Gerbstoffe wird an Stelle der Gelatinelsg. besser die Lösung des aus jener durch alkal. Hydrolyse darstellbaren Leims benutzt, welche die gleiche Empfind-

liehkeit besitzt, ohne aber zu gerinnen. Die Hydrolyse wird durch Erwärmen mit 10 ccm n. NaOH in 20 Minuten ausgeführt, worauf mit 10 ccm n. HCl wieder neutralisiert wird. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1203—7. 31/12. [3/12*.] 1906. Leeds. Leather Ind. Lab. of the Univ.; Col. 1907. 14—25. 12/1. 20/1. [8/12. 1906].) FRANZ.

Technische Chemie.

Heinrich Leiser, *Zur Theorie eines neuen Rührers für Flüssigkeiten und geschmolzene Metalle sehr verschiedener Dichte, sowie für Flüssigkeiten und einen schweren Niederschlag*. Der aus dem WITTschen Rührer hervorgegangene, durch weitere Umgestaltung des früher (Z. f. angew. Ch. 19. 1426; C. 1906. II. 1154) beschriebenen Lab.-App. zur Verwendung im Großen konstruierte App. besteht aus mehreren schräg aufwärts gerichteten Röhren, die durch Arme fest mit der Drehungsachse verbunden sind. Die Röhre sind am unteren Ende unter stumpfem Winkel gegen die Umdrehungsrichtung gebogen und enden in trichterförmigen Ansätzen. Ihre Gestalt gleicht der eines S. Vf. erklärt die Wirkungsweise seines App. an der Hand von physikalisch-mathematischen Gesetzen und veranschaulicht seine Verwendbarkeit durch die Angabe von Versuchsergebnissen. Der Rührer eignet sich vortrefflich zum Mischen von Fl. verschiedener D. (Sulfurieren von schweren Kohlenwasserstoffen, Lösen von Ölen in A. etc.), zum Einrühren fester Körper (Metalle) in geschmolzene Salzgemische, zum raschen Lösen von Salzen, sowie zum Mischen geschmolzener Metalle u. suspendierter Stoffe. Der App. kann als Laboratoriumsrührer von der Firma Dr. ROBERT MUENCKE, Berlin, bezogen werden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 37—41. 15/1.) GEITZ.

W. H. Coleman, *Eine graphische Darstellung des Bleikammerbetriebes*. Die graphische Methode gibt eine ausgezeichnete Übersicht über die Leistung eines Betriebes, wenn man gewisse tägliche Resultate als Ordinaten zu den Tagesdaten als Abszissen in ein Koordinatensystem einträgt. Es empfiehlt sich, zwei Gruppen von Kurven zu bilden. Die erste umfaßt: den Rauminhalt der Kammer bezogen auf die Gewichtseinheit des in 24 Stunden eingeführten Schwefels; Verhältnis des verbrauchten Salpeters zum Schwefel (in Zehntel auszudrücken); Gesamtsäureproduktion; durchschnittliche Temperaturdifferenz der Gase beim Eintritt in den ersten GAY-LUSSAC-Turm und in die Luft. Zur zweiten gehören: Säuregehalt, als SO_2 , berechnet, der abziehenden Gase; CO , in den abziehenden Gasen; O in denselben; ccm NO in 1 ccm S. a) am Boden des ersten, b) des zweiten GAY-LUSSAC-Turmes. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1201—2. 31/12. [2/11*.] 1906.) FRANZ.

Alexander v. Kalecsinszky, *Die untersuchten Tone der Länder der ungarischen Krone*. Vf. bringt eine Zusammenstellung von etwa 1000 Tonproben, die vor allem auf ihre Feuerfestigkeit untersucht wurden. Manche von ihnen wurden noch einer mechanischen Prüfung oder einer quantitativen chemischen Analyse unterzogen. Die Materialien sind nach ihrem Vorkommen alphabetisch geordnet. (Publikat. d. K. ungar. Geolog. Anstalt. März 1905; Sep. v. Vf.) GEITZ.

Herbert A. Baker und W. B. Lang, *Der verschlechternde Einfluß der Säurebeize auf Stahlstäbe und ihre partielle Wiederherstellung beim Erwärmen*. Die zum Ausziehen zu Drähten bestimmten Stahlstäbe erleiden bei der Säurebeize bei unveränderter Dehnbarkeit eine Abnahme der Querschnittskontraktion, der Biege- u. Scherfestigkeit und gewinnen ihre Eigenschaft wieder, wenn sie nach dem Überziehen mit Kalk 4 Stunden lang auf 120° (250°F.) erwärmt werden. Man hat diese

Erscheinungen bisher auf den S-Gehalt des Eisens zurückgeführt, was aber wenig begründet erscheint, da der S-Gehalt hierbei nicht verändert wird. Dagegen sprechen einige Verss. für die B. eines Eisenhydrides bei der Beise. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1179—80. 31/12. [25/10^a.] 1906.) FRANZ.

Em. Vigouroux, *Untersuchung einiger Kupfersilicide des Handels*. Vf. hat 20, 15 und 10%ig. Cuprosilicide des Handels untersucht und gefunden, daß sie außer Kupfersilicid freies Si, Eisensilicid, Si_2Fe , Mangansilicid, Si_2Mn , Ca und bisweilen auch Al enthalten. Aus den Ergebnissen der Unters. folgt, daß sich die Cuprosilicide des Handels zur Feststellung der Formel des Kupfersilicides nicht eignen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1233—37. 20/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

J. H. Aberson, *Auflösen von Zink aus Messing in Quellwasser*. Die aus Messingstäben u. Messingdrahtnetzen hergestellten Filter des W. von Wageningen hatten im Laufe der Zeit solche Veränderungen erlitten, daß sie durchbrachen. Es stellte sich heraus, daß die Ursache der Veränderung ein mehr oder minder starker Zn-Verlust war. Die Stangen hatten im Kern 38,82% Zn, in der äußeren Schale nur 33,09%, in einem stark veränderten Messingnetz aber wurden sogar nur noch 9,70% Zn gefunden. Das W. von Wageningen hat folgende Zus.: Feste Stoffe bei 130° getrocknet 78 mg pro l, Glühverlust 18 mg, Eisenspuren, Ammoniak 0, HNO_3 4,5 mg, HNO_2 0, Albuminoidammoniak 0, Chlor 8 mg, Permanganatsäure 4,8 mg, Kalk ca. 10 mg, Härte in deutschen Graden 1., freie und gebundene CO_2 22,4 mg, O 2,1 mg. Vf. glaubt, daß der O das Zn oxydiert hat, und die CO_2 , das ZnO gelöst. (Chemisch Weekblad 4. 32—34. 19/1. 1907. [Desbr. 1906.] Wageningen.) LEIMBACH.

Edmund O. von Lippmann, *Rübensuckerfabrikation*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 123—25. 6/2.) HAHN.

H. C. Prinsen Geerligs, *Einfluß des Faserstoffgehaltes von Zuckerrohr auf die Kontrollziffern der Mühlenarbeit*. Vf. hat die Arbeitsergebnisse einer großen Anzahl Zuckerfabriken auf Java von 1904—1906 in mehreren Tabellen zusammengestellt u. ist zu folgenden Schlüssen gekommen: Mit dem in den letzten Jahren steigenden Faserstoffgehalt des Zuckerrohres ist auch der Faserstoffgehalt des Ampas gestiegen, ohne Rücksicht auf die Mühleneinrichtung. Ein Rohr mit 11% Faserstoff liefert ein Ampas mit 46,5% Faserstoff und 53,5% Saft, ein Rohr mit 10% Faserstoff liefert ein Ampas mit 46% Faserstoff und 54% Saft. Der Saccharosegehalt der Ampas und auch des Nachpreßsaftes ist nicht proportional dem des Vorpreß- oder Normalsaftes. Der Saccharosegehalt der Ampas ist mit geringen Schwankungen in allen Fällen 4,5%. Schließlich stellt Vf. noch einige Formeln auf, nach denen sich die Leistungen der Mühlen bewerten lassen. (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1907. Af. 1. Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in Westjava „Kagok“ te Pekalongan Nr. 94. 1—22. 22/1. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

A. Sultan u. J. Stern, *Verfahren zur Gewinnung von Fuselöl und seiner Komponenten*. Vf. teilt ein Verf. mit, um technisch die verschiedenen Komponenten des Fuselöls in größeren Mengen zu gewinnen. Dasselbe gründet sich darauf, daß er die Spaltungsprodd. des Eiweißes (Leucin oder Isoleucin) mit zuckerhaltigen Legg. (z. B. Melasselegg.) der Gärung unterwirft und dann in bekannter Weise die erhaltenen Prodd. rektifiziert. Der Gärung sind nach Bedarf Nährsalze (z. B. Phosphate) zuzusetzen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 764—67. Dez. 1906.) BRAHM.

S. R. Trotman, *Die Auswahl des zum Entfetten dienenden Bensins*. Ein Benzin ist umso mehr für diesen Zweck geeignet, je größer der zwischen 90—100° sd. Anteil ist und je ärmer es an unter 80° u. über 110° sd. Teilen ist. Die Zs. ist aber nur dann richtig zu bestimmen, wenn die fraktionierte Dest. unter Verwendung eines hohen Dephlegmators mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen per Sekunde ausgeführt wird. Es ist wünschenswert, daß durch Vereinbarung ein allgemeines Untersuchungsverf. für Benzin auf dieser Basis eingeführt würde. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 1202—3. 31/12. [27/11.*] 1906.) FRANZ.

G. Bargellini und A. Mieli, *Über den Einfluß, den ein Salz in verschiedenen Konzentrationen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit wässriger Lösungen organischer Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes ausübt*. Verss. mit Lösungen von Eosin, Methylenblau, Safranin, Methylviolet, Cyanin, Rhodamin, Methylgrün etc., sowie mit Ammonium-, Magnesium-, Zink-, Mangansulfat, Chlorkalium u. Chlorammonium ergaben, als gleiche Vol. verschiedener Legg. mit gleichen Mengen von Farbstoffen in gleichen Versuchsröhren dem Sonnenlicht gleichzeitig ausgesetzt wurden, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Konzentration des angewandten Salzes abnahm. Diese Erscheinung scheint hauptsächlich damit zusammenzuhängen, daß in den Legg., in denen das Salz konzentrierter ist, der Beginn der Rk. verhindert wird. In einigen Legg. bildete sich nachher ein Nd., welcher mit dem Fortschreiten der Entfärbung allmählich zunahm. Die bisherigen Verss. betrafen hauptsächlich Eosin mit MnSO_4 , KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnSO_4 , MgSO_4 und mit NH_4Cl , sowie Methylenblau mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnSO_4 , KCl , MgSO_4 und NH_4Cl . Für alle Legg. muß es eine bestimmte Salzkonzentration geben, bei der man ein Minimum der Geschwindigkeit beobachten kann. Die Verss. mit den anderen Farbstoffen bedürfen noch der Ergänzung, wie überhaupt das Phänomen nach verschiedenen Seiten hin noch Aufklärung verlangt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 773—78. 14/12. 1906. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-CÖTHEN.

Léo Vignon und J. Mollard, *Verteilung der Säuren zwischen dem Gewebe und Wasser*. Vff. haben die Einw. von Rohseide, ausgekochter Seide, Wolle und Baumwolle auf wss. H_2SO_4 - und HCl -Legg. untersucht, indem sie den Verteilungskoeffizienten der SS. zwischen Gewebe und W. bestimmten. Zur Vervollständigung der Unters. ließen Vff. sodann dieselben Gewebe, welche eine bestimmte Menge S. enthielten, auf dest. W. einwirken. Dieser Verteilungskoeffizient, K_2/K_1 , wurde dadurch erhalten, daß man die Säuremenge K_2 , ausgedrückt in Grammen, welche durch 100 g Gewebe fixiert wurde, durch die Säuremenge K_1 dividierte, welche in 100 g der wss. Leg. enthalten war. Aus diesen Verteilungskoeffizienten ergab sich folgendes. Seide und Wolle fixieren die SS. nach Art der Basen. Baumwolle wirkt auf die Säuren nicht ein. Die von der Seide und Wolle fixierte Säuremenge ist im Verhältnis um so größer, je verd. die Säureleg. ist. Die chemische Aktivität der Seide und Wolle scheint demnach von der Ionisation und elektrischen Leitfähigkeit der wss. Säurelegg. abhängig zu sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1304 bis 1314. 20/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

Georg Lockemann, *Beleuchtungstabellen*. Diese geben eine Übersicht über die Leistungsfähigkeit verschiedener Lichtquellen, und zwar Zahlenwerte für verbrauchten Brennstoff, entwickelte Wärme und CO_2 -Menge, Unterhaltungskosten und Lichtstärke. (Z. f. angew. Ch. 19. 1763—64. 19/10. [14/6.] 1906. Leipsig. Lab. für angew. Chem. der Univ.) HAHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. Nr. 180622 vom 6/5. 1905. [2/2. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten. Das Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten ist dadurch gekennzeichnet, daß man die freien hochmolekularen Monojodfettsäuren in die unl. neutralen Salze der alkalischen Erden oder der Magnesia verwandelt. Wichtig ist, daß die Salze ganz neutral dargestellt werden, da anhaftende S. den Präparaten schwachen Geruch, Geschmack und geringe Haltbarkeit verleiht. Die Salze können in wss. Lsg. durch Neutralisation der *Monojodfettsäuren* mit den betreffenden Basen oder durch Umsetzung der monojodfettsauren Alkalien mit den betreffenden Metallsalzen dargestellt werden; noch besser erhält man sie in einem organischen Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, indem man die Lsg. der freien Jodfettsäure zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lsg. des betreffenden Metallsalzes zufügt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. des Calciumsalzes der *Jodbehensäure*, $(C_{22}H_{43}O_2)_2Ca$, ein farbloses, geschmackloses, in W. und A. fast unl. Pulver, das sich bei Ausschluß von weißem Licht lange Zeit ohne jede Veränderung aufbewahren läßt, bei Zutritt des Tageslichtes aber allmählich oberflächlich schwach gelb wird. Ferner ist die Darst. der Calciumsalze von *Jodstearinsäure* und der α -*Jodpalmitinsäure*, sowie der Strontiumsalze von Jodbehensäure und Jodstearinsäure und des *Magnesiumsalzes* der Jodbehensäure in der Patentschrift ausführlich erläutert.

Kl. 12. Nr. 180666 vom 23/8. 1905. [2/2. 1907.]

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der Cellulose. Es wurde gefunden, daß sich Derivate der *Cellulose* mit *Sulfinsäuren* und organischen Säuren bilden, wenn man Cellulose, einen Cellulose enthaltenden Stoff, Hydratcellulosen, Oxycellulose etc. in Anwesenheit organischer Säureanhydride mit Sulfinsäuren zusammenbringt. Bei Ggw. genügender Mengen geeigneter Lösungsmittel geht dabei die Cellulose in Lsg. unter B. von schwefelhaltigen und schwefelfreien Säurederivaten der Cellulose. In Abwesenheit von Sulfinsäuren findet keine solche Veränderung der Cellulose statt. Gegenüber der Verwendung von Schwefelsäure und von Sulfosäuren bietet die Verwendung der Sulfinsäuren zur Bereitung von Säurederivaten der Cellulose wesentliche Vorteile, die darin bestehen, daß die mit Sulfinsäuren bereiteten Lsgg., ohne an Viscosität einzubüßen, monatelang haltbar sind, und daß Lsgg., die mit verhältnismäßig viel Sulfinsäure bereitete sind, auch ohne Veränderung zu erleiden, bei nicht zu hohen Temperaturen eingedunstet werden können, was bei den mit Schwefelsäure oder Sulfosäuren bereiteten *Acetallegg.* nicht der Fall ist. Die mit Sulfinsäuren bereiteten Lsgg. sind daher geeignet, direkt in Luft oder in geeignete Fällungsmittel zu *Kunstseide* versponnen zu werden, während bei den älteren Verfahren die *Acetate* zunächst ausgefällt und von der anhaftenden S. durch Waschen befreit werden müssen, ehe daraus verspinnbare Lsgg. erhalten werden.

Kl. 12. Nr. 180667 vom 16/9. 1905. [2/2. 1907.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 180666 vom 23/8. 1905; vorstehend.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der Cellulose. Bei weiterer Unters. der Einw. von Sulfinsäuren auf Cellulosen,

Hydrocellulosen, Oxycellulosen etc. in Ggw. von Säureanhydriden, insbesondere Essigsäureanhydrid, nach dem Verfahren des Patents 180666 hat sich gezeigt, daß schon ganz geringe Mengen irgendwelcher Sulfinsäuren die Eigenschaft besitzen, die Acetylierung der Cellulose in hohem Maße zu beschleunigen, und daß die auf solche Weise bereiteten fast reinen *Acetatcellulosen* und deren Lag. in noch höherem Grade die schon in dem Hauptpatent 180666 aufgeführten Vorrüge vor den nach anderen Verf., insbesondere mit Schwefelsäure und mit Sulfosäuren bereiteten Acetaten und deren Lagg. besitzen.

Kl. 13a. Nr. 180668 vom 21/1. 1906. [29/1. 1907].

Deutsche Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin aus Glycerin*. Es wurde gefunden, daß sich *Monochlorhydrin* in technischfabrikatorischer Darst. einfacher und wirtschaftlicher als bisher erhalten läßt, wenn man *Glycerin* mit gewöhnlicher, wss. Salzsäure, D. 1,185, im Autoklaven während 15 Stunden auf 120° erhitzt. Der durch die wss. Salzsäure eingeführte Wassereinsatz verhindert die B. von Dichlorhydrin vollkommen, während andererseits der Druck von etwa 1 Atmosphäre genügt, um die Rk. im gewünschten Sinne in sehr guter Ausbeute durchzuführen. Nach dem Abtreiben des W. und der überschüssigen Salzsäure verbleibt ein Gemenge von etwa 75% Monochlorhydrin und 25% unverändertem Glycerin, aus welchem das Monochlorhydrin durch fraktionierte Dest. im Vakuum gewonnen werden kann. Das Gemenge von Monochlorhydrin und Glycerin kann, falls es zu Sprengstoffzwecken verwendet werden soll, ohne weitere Vorbehandlung nitriert und in ähnlicher Weise stabilisiert werden wie Nitroglycerin.

Kl. 12p. Nr. 180669 vom 26/9. 1903. [24/1. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Im Patent 158592 (C. 1905. I. 636) ist die Darst. der 5-Dialkyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidine beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß diese Körper beim Behandeln mit S. glatt beide Iminogruppen gegen Sauerstoff austauschen und dabei in die bekanntlich sehr wertvolle hypnotische Eigenschaften aufweisenden Dialkyl-2,4,6-trioxypyrimidine (*Dialkylbarbitursäuren*) übergehen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure*, aus 5-Diäthyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure, und von *Dimethylbarbitursäure*, aus 5-Dimethyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr.

Kl. 22b. Nr. 178129 vom 2/9. 1905. [15/11. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung eines grünen Küpenfarbstoffs*. Ein grüner Küpenfarbstoff wird erhalten, wenn man auf den durch Behandlung von α,β -Dianthrachinonimid (Formel s. nebenst.)



(s. B. nach Pat. 162824, vgl. C.

1905. II. 1206, durch Kombination

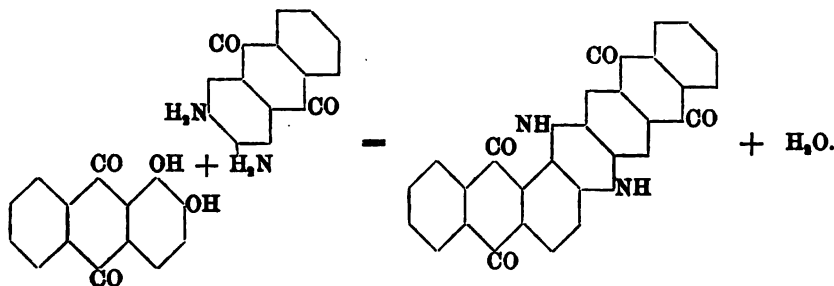
von β -Chloranthrachinon mit α -

Aminoanthrachinon erhalten) mit Nitrierungsmitteln erhaltlichen Nitrokörper Reduktionsmittel einwirken läßt. Wahrscheinlich findet dabei, im Laufe oder nach erfolgter Reduktion, zwischen zwei in o-Stellung zur Imidgruppe befindlichen Aminogruppen Ammoniakabspaltung unter Bildung eines Azinringes statt. — Das zur Anwendung gelangende α,β -Dianthrachinonimid bildet dunkelbraune Nadeln von sehr hohem F.; es ist swl. in organ. Lösungsmitteln; in kons. Schwefelsäure löst es sich mit blaugrüner Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure erst blau und beim Erwärmen violett wird. — Der daraus s. B. mit starker Salpetersäure erhaltene

Nitrokörper bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, wl. in indifferenten Solvensien und in konz. Schwefelsäure. In rauchender Schwefelsäure von 40%, l. er sich mit brauner Farbe. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge wird das Prod. unter Braunfärbung verändert. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin erhält man eine grüne Schmelze, aus welcher sich der grüne Küpenfarbstoff in mikroskopischen Kristallen abscheidet. Aus einem Färbebad, welches neben dem Nitrokörper noch Traubenzucker u. Natronlauge enthält, wird Baumwolle beim Erwärmen in echten olivgrünen Nuancen angefärbt. Statt starker Salpetersäure kann man auch andere Nitrierungsmittel, z. B. Gemische von Salpetersäure u. Schwefelsäure anwenden. Das aus dem Nitroprod. durch Kochen mit Natriumsulphydratlösung erhaltene Reduktionsprod. stellt ein grünschwarzes Pulver dar, welches in organ. Lösungsmitteln swl. ist. Die Lag. in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Eingießen in W. scheiden sich grüne Flocken ab. In rauchender Schwefelsäure von 40%, löst sich das Prod. mit brauner Farbe. In der Küpe färbt das Prod. ungebeizte Baumwolle in schönen, blaugrünen Nuancen von hervorragender Echtheit.

Kl. 22^a. Nr. 178130 vom 24/10. 1905. [15/11. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Braune, blaue, blaugüne und grüne Küpenfarbstoffe der Indanthrenreihe werden erhalten, wenn *Alizarin* u. seine Derivate (*Alizarinbordeaux*, *Purpurin*, *Purpurin- α -sulfosäure*, *β -Nitroalizarin*, *Alizarinblau*) mit *o*-Diaminoanthrachinonen (1,2- u. 2,3-Diaminoanthrachinon), nach den gegebenen Beispielen vorteilhaft in Ggw. von Borsäure und Phenolen kondensiert. Das aus 1,2-Diaminoanthrachinon u. Alizarin erhaltene Prod. ist höchst wahrscheinlich isomer mit dem Indanthren des Handels. Die Farbstoffbildung veranschaulicht nachstehendes Schema:



Kl. 22^a. Nr. 178631 vom 29/11. 1904. [17/11. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von 1,2,5-Trioxyanthrachinon, besw. dessen 3-Sulfosäure. Verschmilzt man die in Pat. 172688 (vgl. C. 1906. II. 646) beschriebenen *Alizarinmono-* u. *disulfosäuren* (1,2,5- und 1,2,3,5-) mit Ätz-, besw. Erdalkalien, so gelangt man in glatter Weise zu dem 1,2,5-Trioxyanthrachinon (Pat. 156960; C. 1905. I. 482), besw. dessen 3-Sulfosäure, welche letztere durch Abspalten der Sulfogruppe glatt in 1,2,5-Trioxyanthrachinon übergeht. — Der glatte Verlauf dieser Rk. war nicht zu erwarten, da Anthrachinon- α -sulfosäuren, welche die Sulfogruppen in einem nicht substituierten Kern haben, durch Ätzalkalien leicht aufgespalten werden (vgl. z. B. die französische Patentschrift 336938). — Auf die neue Weise gelangt man leicht u. glatt zu dem 1,2,5-Trioxyanthrachinon, während nach dem Verf. des Pat. 156960 leicht nebenher die B. höherer Hydroxylierungsstufen stattfindet. — Um zu der Sulfosäure zu ge-

langen, erhitzt man die Alkali-, besw. Erdalkalischmelze, bis die anfangs violett-blaue Farbe einer in W. gel. Probe in Rotviolett übergegangen ist; bei der Neutralisation mit HCl scheidet sich das *Natriumsalz der 1,2,5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure* in gelben Flocken ab. — Die Lsg. der Sulfosäure in verd. Natronlange ist rotviolett, die Lsg. in Schwefelsäure ist carminrot und schlägt auf Zusatz von Borsäure in Blauviolett um. Diese Lsg. zeigt starke rote Fluorescenz u. im Spektroskop zwei kräftige Bänder in Orange und Grün. Die 1,2,5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure färbt tonerdegebeizte Wolle in roten, chromgebeizte in bordeaux Tönen an. Durch Abspalten der Sulfogruppe gelangt man leicht und glatt zu dem technisch sehr wertvollen 1,2,5-Trioxyanthrachinon. Zu demselben gelangt man auch gleich, wenn man die Schmelze so lange erhitzt, bis eine in W. gelöste Probe der Schmelze nicht mehr die blaue Farbe der Alizarinsulfosäure, sondern die violette des 1,2,5-Trioxyanthrachinons zeigt, und beim Ansäuern gelbe, wasserunl. Flocken des Trioxyanthrachinons ausgeschieden werden.

Kl. 22^b. Nr. 178769 vom 3/1. 1905. [23/11. 1906].

Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung grüner, basischer Farbstoffe der Malachitgrünreihe. Während nach Pat. 58969 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. B. 926) die nicht sulfurierten KW-stoffe wie Bzl., Naphthalin oder deren höhere Homologe zur Darst. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe nach dem Hydrolyseverf., z. B. durch Kondensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol, nicht verwendbar sind, sondern nur die Sulfosäuren dieser Alkylaminobenzhydrole, läßt sich nun das *m*-Xylol glatt zur Darst. alkaliechter, grüner, basischer Farbstoffe verwenden, wenn man *Tetraalkyldiaminobenzhydrole* mit *m*-Xylol entweder mit konz. Schwefelsäure in der Kälte oder mit 65–80% ig. Schwefelsäure bei Wasserbadwärme kondensiert und die entstehenden Leukobasen zu Farbstoffen oxydiert. Die Innehaltung der genannten Temperatur, bezw. der Konzentrationsverhältnisse, ist erforderlich, um einerseits die Kondensation zu ermöglichen, andererseits um die Sulfurierung des *m*-Xylols zu verhindern. Die aus *Tetramethyldiaminobenzhydrol* und *m*-Xylol erhaltene Leukobase ist ll. in Bzl. und Aceton, wl. in A.; aus Aceton krystallisiert sie in fast farblosen, wohl ausgebildeten Prismen, F. 196 bis 199°. Der daraus durch Oxydationsmittel gewonnene Farbstoff ist ein kupferrot glänzendes Pulver, ll. auch in k. W. mit grüner Farbe; diese Lsg. wird mit Ammoniak in der Kälte langsam, in der Wärme rasch entfärbt unter Fällung von Carbinolbase. Überschüssige Mineralsäuren färben die wss. Lsg. gelb, den trockenen Farbstoff lösen sie gelborange. Die malachitgrün ähnlichen Färbungen auf tannierter Baumwolle zeichnen sich durch große Alkaliechtheit aus. Das *Tetraäthyldiaminobenzhydrol* und das *unsymm. Dimethyldiäthyldiaminobenzhydrol* liefern Farbstoff mit etwas gelberer Nuance u. sonst gleichen Eigenschaften. Da das *m*-Xylol auch in Begleitung seiner Isomeren *o*- u. *p*-Xylol bei den Mengenverhältnissen, wie sie im Rohxylol vorliegen, allein mit Hydrolen unter den obengenannten Umständen in Rk. tritt, so braucht man nicht das teure, reine *m*-Xylol zu benutzen, sondern nimmt vorteilhafter das billige *Rohxylol*. Dieses Resultat ist überraschend, da jedes der drei Xylole für sich mit Hydrol reagiert; offenbar ist das *m*-Xylol wegen der günstigen Stellungen der Methylgruppen leichter angreifbar als seine beiden Isomeren.

Kl. 22^b. Nr. 179020 vom 21/10. 1905. [26/11. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der Naphthalinreihe. Durch die Einw. von *Formaldehyd* auf *1-Naphthol-3-sulfosäure* oder deren Derivate, wie z. B. *1,5-Dioxy-naphthalin-3,7-disulfosäure*, *1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure*, *2-Acetyl-amino-5-*

naphthol-7-sulfosäure, 1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, 2-Benzoyl-5-naphthol-7-sulfosäure, bzw. auf *1,3-Naphthylaminsulfosäure* oder deren Derivate, wie z. B. *1,3,6-Naphthylaminindisulfosäure, 1,3,7-Naphthylaminindisulfosäure*, gelangt man zu einer neuen Klasse von gefärbten Prodd., die entweder selbst Farbstoffe sind oder zur Erzeugung von Farbstoffen benutzt werden können. Durch ihre intensive Färbung, bzw. ihren Farbstoffcharakter unterscheiden sich die neuen Körper wesentlich von den im Pat. 84379 beschriebenen farblosen Kondensationsprodd., zu deren Darst. die *1,2-Naphthylaminsulfosäure* verwendet wurde. Die Rk. vollzieht sich bei Anwendung der *1,3-Naphthylaminsulfosäuren* in saurer Lsg., bei Benutzung der *1,3-Naphtholderivate* in alkal. Lsg., bzw. in Ggw. alkal. reagierender Substanzen, wie z. B. Bleioxyd, Natriumacetat, Dinatriumphosphat, Formaldehydisulfit. — Die Rk. verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß sich zunächst ein Mol. Formaldehyd mit zwei Mol. des betreffenden Naphthalinderivats zu einem Zwischenprod. vereinigt, das dann durch die weitere Einw. von Formaldehyd in den eigentlichen Farbkörper übergeht. Bei Verwendung solcher Naphthalinderivate, welche die Hydroxylgruppe oder die Aminogruppe zur Sulfogruppe in 1,3-Stellung zweimal enthalten, kann die Kondensation mit Formaldehyd auch zweimal stattfinden. Dies ist z. B. der Fall bei Verwendung von *1,5-Dioxynaphthalin-3,7-disulfosäure, 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure* und *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure*.

In vielen Fällen geht die Rk. unter Abspaltung von schwefeliger S. noch weiter, indem unter Austritt einer Sulfogruppe anscheinend in den einen Naphthalinrest noch eine Hydroxylgruppe eintritt. Die so erhältlichen Körper sind leichter l. und ganz ähnlich gefärbt wie die entsprechenden Hauptprodd. Aus den aus Acetylaminonaphtholsulfosäuren erhältlichen Farbstoffen kann man auch die Acetylgruppe abspalten. Es entstehen so Farbstoffe mit freier Aminogruppe, die Baumwolle direkt anfärben und auf der Faser diazotiert und weiter gekuppelt werden können. Die Farbe der neuen Körper variiert von gelb, braun, orange, rot bis violett. Sie lassen sich durch Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Alkali oder Hydrosulfit und Alkali, in farblose Leukoverbb. überführen, die durch Oxydation wieder in die Farbkörper übergehen. Man kann diese Farbkörper mit Hilfe einer Küpe auf der Faser fixieren oder dieselben auch direkt aus ihren Komponenten auf der Faser erzeugen.

Kl. 22e. Nr. 178841 vom 12/2. 1905. [23/11. 1906].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel und Hünningen i. E., Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen. Es ist gefunden worden, daß die *Gallocyaninfarbstoffe* mit den Salzen der *Carbonsäuren aromatischer Amine* kondensiert werden können, und daß die so gebildeten neuen Farbstoffe blauere, bzw. grünere Färbungen liefern, als die als Ausgangsmaterial gebrauchten Farbstoffe. Die Kondensation geht vor sich, wenn ein *Gallocyaninfarbstoff*, z. B. der aus *Gallamid* u. *Nitrosodiäthylamin* oder aus *Gallussäuremethylester* und *Nitrosodimethylamin* mit dem Salze der Carbonsäure eines aromatischen Amins, in wss. Lsg. oder Suspension, bei Wasserbadtemperatur oder höher, umgerührt wird. Es ist meistens zweckmäßig, die gebildete S. durch ein Alkali oder durch ein Acetat nach und nach abzustumpfen. Der durch Ansalzen gewonnene, zuerst genannte Farbstoff ist ein dunkles Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auflöst, welche Färbung durch Verdünnen mit W. in Rot umschlägt. Die wss. Lsg. des Farbstoffes ist blau, sie wird durch Zusatz von Natronlange violett und durch Salzsäurezusatz rot gefällt. Die auf Chrombeize erzeugte Färbung ist blau.

Kl. 22a. Nr. 178940 vom 28/5. 1905. [19/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167012 vom 22/1. 1905; vgl. C. 1906. I. 798.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man, anstatt die in dem Anspruch des Hauptpatents unter 1. u. 2. genannten Körper zunächst aufeinander und dann auf die dort unter 3. aufgeführten p-Diaminthiosulfosäuren einwirken zu lassen, hier die gemäß Patent 175070 (vgl. C. 1906. II. 1486) erhältlichen, einen oder zwei schwefelhaltige Reste enthaltenden fertigen Thioderivate der Hydrochinone mit mono- und asymmetrisch dialkylierten p-Diaminthiosulfosäuren in Rk. bringt. Hierdurch ist man in der Lage, Farbstoffe von ganz bestimmten Eigenschaften und bestimmter Nuance, mit einer bestimmten Anzahl schwefelhaltigen Seitengruppen im Mol. darzustellen. So beschreibt die Patentschrift die Darst. der Farbstoffe: 1. aus der *Hydrochinonmonothiosulfosäure* u. *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure*, 2. aus der *2,6-Dichlorhydrochinonmonothiosulfosäure* und *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure*; 3. aus der *2,6-Dichlorhydrochinondithiosulfosäure* und *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure*, und 4. aus der *2,6-Dichlorhydrochinondimercaptan* u. *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure*. In ihrem Verhalten sind sich diese Farbstoffe äußerst ähnlich; so stellt z. B. der erst genannte in getrocknetem Zustande ein violettes Pulver dar, das sich in Aceton und Eg. kaum, etwas mehr mit blavioletter Farbe in h. Nitrobenzol löst. Gut l. mit intensiv violettblauer Farbe ist der Farbstoff in h. Anilin und Phenol, sowie in konz. Schwefelsäure. In h. W. löst er sich nicht, geht dagegen auf Zusatz von Natronlauge völlig mit rotstichig blauer Farbe in Lsg. In warmer Schwefelnatriumlsg. löst sich der Farbstoff mit bräunlicher Farbe. Diese Lsg. bildet an der Luft sehr schnell blaue Häute.

Kl. 22a. Nr. 179225 vom 30/5. 1905. [30/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167012 vom 22/1. 1905; vgl. C. 1906. I. 798

und früheres Zus.-Pat. 178940, vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe. Das Verf. des Haupt- u. ersten Zus.-Pat. läßt sich nun auch so ausführen, daß die in den Hydrochinonen enthaltene S-R-Gruppe, bzw. die darin enthaltenen S-R-Gruppen unverändert bleiben, so daß an Stelle von substantiven Schwefelfarbstoffen, in welchen zur Zeit wohl fast allgemein die Gruppen SH oder SS angenommen werden, Farbstoffe, bzw. Leukoverbb. von Farbstoffen entstehen, die den Komplex SE (worin E ein Säureradikal ist) enthalten. Zu Farbstoffen letzterer Art gelangt man nun, wenn man die Einw. der Thioderivate von Hydrochinonen auf die *alkylierten p-Diaminthiosulfosäuren* in Ggw. milde wirkender Kondensationsmittel, z. B. in Ggw. von verd., bzw. mäßig verd. Alkalilangen bei nicht zu hoher Temperatur stattfinden läßt. Enthält der Komplex SE eine salzbildende Gruppe, so sind die Farbstoffe wasser-, bzw. alkalilöslich; sie besitzen sauren Charakter und können als Wollfarbstoffe Verwendung finden. So färbt z. B. der in der angegebenen Weise aus *Dichlorhydrochinonthiosulfosäure* und *Dialkyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* entstehende Farbstoff Wolle aus saurem Bade in leuchtend blauen Tönen an. Durch Behandlung mit Verseifungs- oder Reduktionsmitteln gehen die Farbstoffe in die in dem Haupt-, bzw. Zusatzpatent beschriebenen substantiven Schwefelfarbstoffe über. Diese Umwandlung erfolgt z. B. sehr leicht schon durch verd. Schwefelalkali. Die Farbstoffe können daher ohne weiteres bei Ggw. von Schwefelalkali zum Färben von Baumwolle verwendet werden, indem der Übergang in die entsprechenden substantiven Schwefelfarbstoffe im Färbebade erfolgt. Für das vorliegende Verf. können sowohl die Rohprodd. Verwendung finden, welche

gemäß dem Verf. des Hauptpatentes durch Zusammenwirken der im Patentanspruch 1 und 2 genannten Verbindungen entstehen, soweit dieselben die Gruppen SR enthalten, als auch die in dem Verf. des Zus.-Pat. benutzten neuen Thioderivate der Hydrochinone. Zufolge des leichten Überganges der neuen Farbstoffe in substantive Schwefelfarbstoffe ist es unter Umständen schwer, bei der Darst. der ersteren die gleichseitige Entstehung der letzteren vollständig zu vermeiden.

Kl. 22a. Nr. 178982 vom 29/6. 1904. [24/11. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von violetten bis violettblauen Schwefelfarbstoffen. Während nach Pat. 168516 (vergl. C. 1906. I. 1811) das *Phenosafraninon* der direkten Schwefelung unter B. violetter Schwefelfarbstoffe fähig ist, tritt beim Erhitzen des *Phenosafranols* mit Schwefel selbst auf 190° und darüber keine Schwefelung ein. Dies gelingt nun aber, wenn man es bei Ggw. hochsiedender organischer Körper, wie z. B. *Phenolen, Aminen (Anilin, Toluidin, Dimethylanilin, Bensidin etc.)* oder deren Thioverbb. oder Acidylverbb., wie *Formanilid, Acetanilid etc.*, mit Schwefel auf höhere Temperaturen (etwa 170°) erhitzt. Die erhaltenen Farbstoffe färben in Schwefelnatrium gel. Baumwolle in violetten Tönen an. Aus der Schwefelnatriumlag. läßt er sich mit Säuren oder Luft fällen; wie in Schwefelnatrium löst er sich in Natronlauge beim Erwärmen mit violetter Farbe. Erhöht man die Schwefelungstemperaturen zum Schlusse wesentlich, z. B. auf 240° und darüber, oder erhitzt sehr lange am Rückflußkühler, so wird der Farbstoff blauer und etwas trüber.

Kl. 22a. Nr. 179021 vom 16/1. 1906. [24/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171177 vom 15/3. 1905; vgl. C. 1906. II. 648; früheres

Zus.-Pat. Nr. 177709 ebenda S. 1798.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violetterötlicher Schwefelfarbstoffe. Das durch das Hauptpat. geschützte Verf. zur Darst. dieser Farbstoffe läßt sich nun auch in der Weise ausführen, daß man die Kupferung der fertig geb. Schwefelfarbstoffe, erhalten durch Erhitzung der hydroxylierten *Asine* oder chinoid konstituierten, alkalilöslichen *Oxyasine* bzw. deren Alkyl- und Arylderivate mit Alkalipolysulfid, im Gegensatz zu dem Verf. des Hauptpatents durch nachträgliches Erhitzen mit Alkalipolysulfiden unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbb. bewirkt.

Kl. 22a. Nr. 178688 vom 26/5. 1906. [16/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172118 vom 29/7. 1905; vgl. C. 1906. II. 650 u. früheres

Zus.-Pat. Nr. 175034; vgl. ebenda S. 1095.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von blauen basischen Farbstoffen der Chinolinreihe. Bei dem Verf. des Hauptpat. zur Darst. der *Pinacyanole* genannten Farbstoffe können nun auch die Ätzsalkalien durch Alkalisulfite ersetzt werden.

Kl. 22a. Nr. 178842 vom 30/11. 1905. [17/11. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen. Zu sehr fein verteilten, dunkelblauen u. in jeder Art von Küpen leicht löslichen Indigofarbstoffen gelangt man nun, wenn man die Oxydation der Indigoleukoverbb. irgendwelcher Herkunft in Legg. vornimmt, welche nicht zu geringe Mengen von Salzen enthalten. Zweckmäßig werden hierfür solche Salze gewählt, welche sich mit dem zur Indigobildung erforderlichen Alkali nicht umsetzen. Als solche Salze seien genannt Chlorkalium,

Chlornatrium, Natrium- und Kaliumcarbonat, Natriumsulfat etc. Der Oxydationsverlauf an sich wird durch den Salzsusatz in keiner Weise verändert, ebensowenig der Reinheitsgrad des ausfallenden Indigos. Die Oxydationsdauer wird entsprechend der Konzentration der Salzlösungen verzögert. Diese Konzentration wird zweckmäßig so gewählt, daß die auszublasende Leg. der Indigoleukoverbb. wenigstens 5° Bé. mehr zeigt als die gleiche Leg. ohne Salzsusatz, andererseits aber durch die Salse keine völlige Ausfällung der Indigoleukoverbb. bei der gewählten Oxydationstemperatur stattfindet. Selbstverständlich läßt sich auf diese Weise auch der natürliche Indigo in eine leicht lösliche Form überführen. Nach Pat. 149638 (vgl. C. 1904. I. 771) werden den durch Einw. von Alkalamiden auf Phenylglycin u. seinen Abkömmlingen erhältlichen Leukoschmelzen, zum Zwecke der Vermeidung der B. von roten Nebenprodd., beim Ausblasen Alkalinitrate zugesetzt. Dieser Zusatz ist jedoch so gering bemessen, daß der Indigo dadurch nicht in feinerer, bzw. leichtlöslicherer Form als ohne denselben ausgeschieden wird. Ausgenommen sind auch die fettsauren und harzsauren Salse.

Kl. 22. Nr. 179351 vom 24/12. 1905. [30/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148114 vom 12/3. 1903; vgl. C. 1904. I. 415.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo. Das Verf. des Hauptpat. hat den Nachteil, daß trockener Indigo verwendet wird, und daß dieser Neigung zeigt, beim Erhitzen in die krystallinische, für Färbereizwecke ungeeigneterere Form überzugehen, was in gewissen Fällen eine Nachbehandlung des erhitzten Prod., z. B. nach Pat. 121450 erforderlich macht. Eine völlige Entfernung der in dem Hauptpat. erwähnten roten Begleitkörper ohne Änderung des Aussehens, der Korngröße und der leichten Kuppbarkeit des Indigos gelingt nun auch, wenn man ihn in feuchter Form als fertige Teigware oder in Form feuchter Preßkuchen auf Temperaturen von 150° und darüber erhitzt. Die Dauer des Erhitzens richtet sich nach der Temperatur und ist um so kürzer, je höher diese gewählt wird. Der Indigo behält bei dieser Behandlung seine Eigenschaften unverändert bei und ist nach dem Erhitzen sofort zur Verwendung in der Küpe geeignet.

Bibliographie.

- Precht, H., Die Norddeutsche Kaliindustrie. 7., vermehrte Auflage, bearbeitet von E. Ehrhardt. Staßfurt 1906. 8. mit 2 Karten. Mark 2,25.
- Reijst, J. J., Het Kokosvet. Bijdrage tot de kennis der Vetten en Vetsuren. Leiden 1905. 8. 240 pg. Mark 6.
- Revue de Métallurgie. Paris. 8. — Année 1907 (12 livraisons). Mark 40.
- Rutherford, E., Die Radioaktivität. Unter Mitwirkung des Verfassers ergänzte, autorisierte Deutsche Ausgabe von E. Aschkinas. Berlin 1907. gr. 8. X u. 597 SS. mit 110 Figuren. Mark 16.
- Schmidt, W., Atomgewichtsformel $\left(\frac{\pi}{e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ — Ca. Atomauflösung und Bildungswärmen chemischer Prozesse. Beitrag zur einheitlichen Auffassung von Energie und Materie. Karlsruhe 1906. gr. 8. 45 SS. mit 1 Tabelle. Mark 1,20.
- Stansbie, J. H., Introduction to Metallurgical Chemistry. 2. edition. London 1906. 8. 264 pg. bd. Mark 5.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion. Man
verlange ausdrücklich Original-Sartorius-
Wagen, da Nachahmungen in den Handel
gebracht werden.

*Patentiert in Deutschland, England, Belgien,
Oesterreich-Ungarn usw.*

Auf allen beschickten Ausstellungen
prämiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel.
Diplome d'honneur und Preis 500 Frs.
für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen
gratis und franko. [155]

==== Vertreter in allen Ländern. ====

K. Technische Hochschule Stuttgart.

(Abteilung für Chemie, Hüttenwesen und Pharmazie.)

Die Vorlesungen des Sommersemesters beginnen am 16. April.
Eintrittsbedingungen unentgeltlich; vollständiges Programm gegen Einsendung
on 50 Pfg. (Ausland 60 Pfg.) [165]

Knet- & Misch- Maschinen

*für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie.*

Draiswerke

G.m.b.H.
Mannheim-Waldhof.

[127]

In gutem Zustande befindliche gebrauchte eiserne Kesselwaggons

von 10, 12½, oder 15 Tonnen Tragkraft
werden zu kaufen gesucht. Offerten mit
Angabe der Konstruktion u. Depotstation
sub. „A. O. 2206“ an Rudolf Mosse,
Budapest. [164]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik.

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Braunstein bis 95 %, Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmassen
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerkapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Vorwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erlangungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

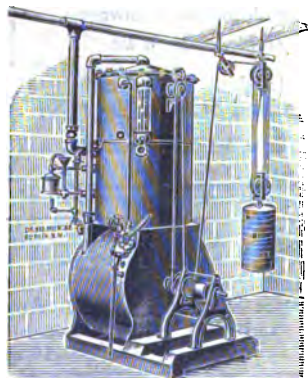
[141]

Königliche Technische Hochschule zu Danzig

(Danzig-Langfuhr, Gosslerallee).

[163]

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1907 finden vom 1. März bis 21. April 1907 statt. Beg. der Vorlesungen Ende April 1907. Das Progr. wird vom Sekretariat gegen Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg., versandt. Der Rektor.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes

[139]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!



Preussischer Beamten-Verein zu Hannover.

Lebensversicherungsverein auf Gegenseitigkeit.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.)

[118]

Lebens-, Kapital- (Aussteuer- und Militärdienst-), Leibrenten- und Begräbnisgeld-Versicherungs-Anstalt für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunal- etc. Beamten. Geistlichen, Lehrer, Rechtsanwälte, Ärzte, Tierärzte, Apotheker, Chemiker, Redakteure, Ingenieure und geprüften Baumeister, sowie für Privatbeamte in gesicherten Stellungen

Keine bezahlten Agenten und infolgedessen niedrige Verwaltungskosten.

Versicherungsbestand Ende Januar 1907: 78370 Versicherungen über 298733150 Mk. Kapital und 1019397 Mk. 80 Pf. jährliche Rente.

einer Zugang im Monat Januar 1907: 474 Versicherungen über 2934800 M. Kapital und 7420 M. jährliche Rente.

===== Vermögensbestand 103461000 Mk. =====

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre.

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover. Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Reiff (H. J.), Heberpipette 781.
Bloch (C.), Destillationsaufsatz für Stickstoffbest. 781.
Truffi (F.), Gaserzeuger 781.
Beckmann (E.), Spektrallampen für das chem. Praktikum 782. — Demonstrationstisch für gefärbte Flammen 784.
Gundelach (E.), Quecksilbergasometer 784.
Steinkopf (W.), App. zum Krystallisieren und Filtrieren in indifferenten Gasen 784.
Reichert (C.), Spiegelkondensor zur Sichtbarmachung ultramikr. Teilchen 784.
Reinganum (M.), Anordnung der Selenzelle 784.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Traube (I.), Valenz, Lichtbrechung und Volumen. Die Refraktionsstere 785.
Bogdan (P.), Gleichung von Van der Waals und der fl. Zustand 786.
Malelès (L.), Feste Dielektrika 786.
Bertheloth (D.), Molekulargewichte v. Gasen, berechnet durch Grenzdichten 786.

Sheppard (S. E.) u. Mees (C. E. K.), Das latente Bild und seine Zerstörung 787.
Amar (J.), Refraktion von gasförmigen Verb. 788.
Gruner (P.), Radioaktive Zers. der Materie 788.
Abel (E.), Thermodynamik 788.

Anorganische Chemie.

Alvarez (E. P.), Nomenklatur f. kondensierte anorgan. Verb. 788.
Turner (H. J.), Entw. von O aus Na_2O_2 789.
Dennis (L. M.) und Isham (H.), Stickstoffwasserstoffsäure 789.
Vigouroux (É.), Reinigung des krystallisierten Si. Verunreinigungen bei der Darst. des Kupfersilicids 790.
Soddy (F.), Calcium als Absorptionsmittel für Gase zur Erzeugung hoher Vakua 790.
Wyrubow (G.), Natriumkaliumdisulfat 791. — Optische Eigenschaften der NH_4 -Doppelsalze der Cererden 791.
Vigouroux (É.), Redukt. der Oxyde durch Al; Darst. des Chroms 792.

Werner (A.), Hydroxoquodipyrindiammin- u. Diaquodipyrindiamminkobaltsalze. Hydrolyse 792.
 Bellucci (L.) und Rubegni (S.), Saure Funktion des Nickeldioxyds 793.
 Weigel (O.), Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem W. 794.
 Vigoureux (É.), Darst. von reinem Cu 794.
 Vigoureux (É.) und Arriant, Darst. des Thantetrachlorids 794.
 Graham (J. H.), Gelbe Molybdänsäure 795.

Organische Chemie.

Michael (A.) u. Hartman (R. N.), Hexyljodid aus Mannit 795.
 Tschitschibabin (A.), Äthylpropenyläther 796.
 Schlotterbeck (F.), Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diasomethan 796.
 Fried (W.), Das dem Äthoxyacetaldehyd entsprechende Aldol 797.
 Wieland (H.), Knahtsäuresynthese. Knahtsäurebildung aus A. und HNO_3 797.
 Tschitschibabin (A.), Verb. von Essigsäure mit HBr 798.
 Fischer (E.), β -Quecksilberdipropionsäure 798.
 Holde (D.) und Schwarz (F.), Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums 799.
 Fischer (E.), Bezeichnung von optischen Antipoden durch d und l 799.
 Wichelhaus (H.) und Vieweg (W.), Cellulose 800.
 von Wartenberg (H.), Cyan-, Cyanwasserstoff- und Acetylengleichgewicht 800.
 Knoevenagel (E.), Modifikationen des o-Nitrotoluols 801.
 Nover (W.), Emeraldin 802.
 Tröger (J.) u. Puttkammer (G.), Gefärbte Hydrazinsulfosäuren 803.
 Ziacke (Th.) und Hedenström (A.), Einw. von Brom auf o-Kresol 804.
 Tingle (J. B.) u. Williams (L. F.), Acyl-derivate des o- und p-Aminophenols 806.
 Jackson (C. L.) und McLaurin (R. D.), α - und β -Additionsprodd. von Alkoholen und Tetrabrom-o-benzochinon 807.
 Thomae (C.), Keton-Ammoniakverbindungen 808. — Einw. von NH_3 auf Acetophenon 809.
 Thomae (C.) u. Lehr (H.), Einw. von NH_3 auf Methyl-p-tolylketon 809. — Methylpropylketonammoniak 810. — Methyl-p-tolylketon 810.
 Zincke (Th.) und Fischer (H.), 4-Oxy-1,2-tolylsäure 810.
 Praxmarer (A.), Brenzcatechincarbonensäuren 812.
 Pesner (Th.), Einw. von Hydroxylamin auf die Ester der Zimtsäure 812.
 Simonsen (J. L.), Synthese der Terebin-, Terpenyl- und Homoterpenylsäure 814.
 Rodlé (J.), Äther. Öle von Wacholderarten 814.
 Tschirch (A.) u. Wolff (M.), Sandarak 814.
 Tschitschibabin (A.), Diphenyl- γ -pyridylcarbinol 816.

Stoermer (R.), Synthesen von Aldehyden und Ketonen aus asym. disubstit. Äthylenglykolen 816.
 Perkin jr. (W. H.) u. Robinson (R.), Derivate des Benzophenons. Synthese von Substanzen der Cotarinder 817.
 Boguski (J.), Dibenzylphthalin 817.
 Kaufler (F.) und Suchanek (W.), Mesoderivate des Anthracens 817.
 Scholl (R.), Steinkopf (W.) u. Kabacznik (A.), Reduktionsprodd. des Indanthrens 819.
 Scholl (R.) und Berblinger (H.), Einw. von Chinolin und Säurechloriden auf Indanthren 820.
 Brunner (K.), Indolinone 821.
 Jemisch (G.), Indolinol 822.
 Borsche (W.) und Feise (M.), Carbazolderivate 822.
 Stoermer (R.), 1-Phenyl-5-methylpyrazol 824.
 Gault (H.), Kondens. des Oxaloxigesters mit acyclischen Aldehyden 825.
 Gabriel (S.) und Colman (J.), Tertiäre und quartäre Basen aus Piperidin 826.
 Simmer (A.), Verh. der Alkaloidalase etc. zu den Lösungsmitteln der Perforationsmethode. Reduktionswrkkg. der Alkaloide 827.
 Fischer (E.), Chemie der Proteine und Biologie 827.
 Stendel (H.), Oxydation der Nucleinsäure 828.

Physiologische Chemie.

Bakasin (M.), Cholesteringehalt der Fette und Erdöl 828.
 Stoklassa (J.), Ernest (A.) u. Chocenský (K.), Glykolytische Enzyme im Pflanzenorganismus 828.
 Oshima (K.), Binsenmark (Toshin) 828.
 Fernet (W.), Bakteridie der Galle 829.
 Gulewitsch (Wl.), Bildung des Histidins aus Carnosin 829.
 Hoke (E.), Aufnahme von CO durch das Nervensystem 829.
 Küttner (S.), Einfl. des Lecithins auf die Wrkg. der Verdauungsfermente 829.
 Hedin (S. G.), Aufnahme von Trypsin 830.
 Faust (E. S.), Ophiotoxin der Brillenschlange 830.
 Bokorny (Th.), Kontaktwrkkg. in der biolog. Chemie. Enzym und Plasma 831.
 Boekelman (A.) u. Staal (J. Ph.), Kalkausscheidung im Harn 832.
 Schwanckenbecher u. Spitta, Ausscheid. von NaCl u. N durch die Haut 832.
 Inagaki (Ch.), Eiweißassimilation 832.
 Adler (O.), Wrkg. der Glykoxylsäure auf den Tierkörper 832.
 Forschbach (J.) u. Weber (S.), Dimethylaminoparazenthin, diuretische Wrkg. und Abbau im Organismus 833.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Van Laer (H.), Durch Borate erzeugte Koagulationserscheinungen. Agglutination der Hefe 834.

Effront (J.), Wirkung der Sporen 834.
Müller (L.), Milchsäurebakterien 835.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Baehr, Trinkwasserbeurteilung u. -versorgung 835.
Wandel, Lysol- und Kresolvergiftung 835.
Miškovský (O.), Bierkrankheiten verursachende Sarcinen 836.
Bremer (W.), Gehalt des Weizenmehles an wasserlös. N und Backwert 836.
Ludwig (W.), Unters. und Beurteilung von Marmeladen 836.
Plahl (W.), Heidelbeersäfte 837.

Medizinische Chemie.

Shaffer (Ph.), Stoffwechselunters. bei Gallenfistel 837.
Mc Crudden (F. H.), Einfl. der Kastration auf den Stoffwechsel bei Osteomalacie 838.
Nicloux (M.), Äther- u. Chloroformanästhesie 838.
Loewy (A.) u. Neuberg (C.), Cystinurie 838.
Kaiser (M.), Desinfektion infektiöser Darmentleerungen 838.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wyroubow (G.), Polymorphismus u. Pseudosymmetrie 838.
Canfield (F. A.), Mineralogische Notizen 840.
Gonnard (F.), Quarz aus bituminösem Kalkstein 840.
Hidden (W. E.) u. Warren (C. H.), Ytrocraat, ein Yttrium-Thorium-Uranium-Titanat 840.
Rakusin (M.), Bedeutung des Tyndall-Phänomens für Mikroskopie und Geologie der Naphtha 841.
Radcliffe (L. G.) und Maddocks (W. H.), Konstanten von Sumpfbutter 841.
Linke (F.), Ionengehalt und Radioaktivität der Luft auf dem Ozean 841.
Zambonini (F.), Mineralogische Notizen über eine Vesuveruption 841.

Analytische Chemie.

Pellet (H.), Benutzung von rechts- u. linksdrehenden Quarzplatten 842.
Lami (P.), Volumetr. Bestimmung der Glucose 842.
Pleyer (H.), Explosion einer Calorimeterbombe 842.
de Voldere (G.) u. de Smet (G.), Unters. brennbarer Gase 842.
Ahlm (C. Ch.), Analyse v. Stahlwässern 843.
Votoček (E.), Nachweis von Sulfiten neben Thioisulfaten und Thionaten 843.
Muller (J. A.), Volumetr. Best. des Zinks 843.
Popow (S.), Zerfall von Jodoform u. Chloroform in Pflanzenölen 843.
König (J.) u. Hörmann (P.), Trennung der Kohlenhydrate durch Reihenhfen 843.
Fresenius (F.), Unters. der Teigwaren auf Farbsatz 844.

Richardson (F. W.), Best. des Formaldehyds in Milch etc. 845.

Hanuš (J.), Unterscheid. des Kokosfettes von Butter 845.
Svoboda (H.), Silberzahlmethode von Wijsman und Reijst 846.
Rupp (E.), Halphensche Rk. 846.
Gerber (E.), Sesamölrk. 846.
Orchardson (I. Q.), Wood (S. H.) u. Bloxam (W. P.), Analyse des Indigos 847.
Reichard (C.), Rkk. des Narkotins 847.
Wislicenus (H.), Bewertung von Gerbmaterien 848.
Jean (F.) u. Frabot (C.), Einw. des Methanals auf Gerbstoffe 849.
Reed (H. C.), Hauptpulverfilter- und Schüttel- oder Chromhautpulvermethode für Gerbanalyse 849.
Spiegel (A.), Wertbest. von Carburierölen; Ölvergasung 849.
Thomas (W.), Milchsäureprobe 849.
Rothe (J.) u. Hinrichsen (F. W.), Eisengallustinten 849.
Hinrichsen (F. W.), Best. von Gerb- und Gallussäure bei Ggw. von Eisensalzen und organischen Stoffen 850.

Technische Chemie.

Nolte (A.), Abwasserfrage und Abwasserreinigung 851.
Frank (A.), Bornäuregewinnung 851.
Gary (M.), Veränderungen an Beton 851.
Lipin (W.), Kupfer im Eisen 851.
Chaine (F.), Bleiglanzentschwefelung 852.
Rothe (J.) und Hinrichsen (F. W.), Angreifbarkeit von Metallen durch feuchte Luft bei Ggw. von CO₂ und SO₂ 852.
Gans (R.), Reinigung der Zuckersäfte von Kali und Natron mittels Aluminatailicate 852.
Beltzer (F. J. G.), Celluloseester der Fettsäuren; Celluloseacetate 853.
Gelmo (P.) und Suida (W.), Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern 853.
Hempel (A.), Campherfabrikation 853.
Hesse (Albert), Campherfabrikation 853.
Mayer (M.) u. Altmayer (V.), Bildung von NH₃ bei der trockenen Dest. der Steinkohle 853.
Killing (C.), Auerstrumpf in der Wasserstoff-Chlor-Flamme 854.
Lepetit (R.), Gerberei und Gerbstoffextrakte 855.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Formaldehydsulfoxylate 855*.
Lauch (R.) und Voswinkel (A.), Kondensationsprodd. bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd 855*.
Kalle & Co., Darst. von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure 856*. — Darst. von die Oxyde bezw. Hydroxyde von Co, Ni, Fe und Mn in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen 856*. — Darst. von Gemischen, welche Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten 856*.

Frölich (J.), Darst. von Bleiweiß, Lithopon und Zinksulfid 857*.
 de Stucklé (H. W.), App. zur Darst. von Schwefelsink 857*.
 Wegelin (G.), Darst. von Ruß aus Teer etc. 857*.
 Schneider (O.), Darst. von Leim oder Gelatine 858*.
 Kirchner (H.), Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe 858*.
 Aktiengesellsch. Norddeutsche Wollkammerei und Kammgarnspinnerei,

Zerlegung des Wollfettes in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil 858*.
 Naßextraktion, Extrahieren von Fett und Wachs aus feuchten Rohstoffen 859*.
 Feld (W.), Gewinnung von Cyan aus Gasen 859*.
 Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Darst. von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselösungen 859*.

Bibliographie 860.

Namenregister.

- Abel, E. 788.
 Adler, O. 832.
 Ahlum, C. Ch. 843.
 Aktiengesellsch. Norddeutsche Wollkammerei und Kammgarnspinnerei 858.
 Altmayer, V. 853.
 Alvarez, E. P. 788.
 Amar, J. 788.
 Arriant 794.
 Baehr 835.
 Beckmann, E. 782. 784.
 Bellucci, I. 793.
 Beltzer, F. J. G. 853.
 Berblinger, H. 820.
 Berthelot, D. 786.
 Bloch, C. 781.
 Bloxam, W. P. 847.
 Boekelman, A. 832.
 Bogdan, P. 786.
 Boguski, J. 817.
 Bokorny, Th. 831.
 Borsche, W. 822.
 Bremer, W. 836.
 Brunner, K. 821.
 Canfield, F. A. 840.
 Chaine, F. 852.
 Choenský, K. 828.
 Colman, J. 826.
 Dennis, L. M. 789.
 Effront, J. 834.
 Ernest, A. 828.
 Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 855.
 Faust, E. S. 830.
 Felse, M. 822.
 Feld, W. 859.
 Fischer, E. 798. 799. 827.
 Fischer, H. 810.
 Fornet, W. 829.
 Forschbach, J. 833.
 Frabot, C. 849.
 Frank, A. 851.
 Fresenius, F. 844.
 Fried, W. 797.
 Frölich, J. 857.
 Gabriel, S. 826.
 Gans, R. 852.
 Gary, M. 851.
 Gault, H. 825.
 Gelmo, P. 853.
 Gerber, E. 846.
 Gonnard, F. 840.
 Graham, J. H. 795.
 Gruner, P. 788.
 Gulewitsch, Wl. 829.
 Gundelach, E. 784.
 Hanuš, J. 845.
 Hartman, B. N. 795.
 Hedenström, A. 804.
 Hedin, S. G. 830.
 Hempel, A. 853.
 Hesse, A. 853.
 Hidden, W. E. 840.
 Hinrichsen, F. W. 849. 850. 852.
 Hörmann, P. 843.
 Hoke, E. 829.
 Holde, D. 799.
 Inagaki, Ch. 832.
 Isham, H. 789.
 Jackson, C. L. 807.
 Jean, F. 849.
 Jenisch, G. 822.
 Kabacnik, A. 819.
 Kaiser, M. 838.
 Kalle & Co. 856.
 Kaufer, F. 817.
 Killing, C. 854.
 Kirchner, H. 858.
 Knoevenagel, E. 801.
 König, J. 843.
 Küttner, S. 829.
 Lami, P. 842.
 Lauch, R. 855.
 Lehr, H. 809. 810.
 Lepetit, R. 855.
 Linke, F. 841.
 Lipin, W. 851.
 Loewy, A. 838.
 Ludwig, W. 836.
 McCrudden, F. H. 838.
 Mac Laurin, R. D. 807.
 Maddocks, W. H. 841.
 Malcda, L. 786.
 Mayer, M. 854.
 Mees, C. E. K. 787.
 Michael, A. 795.
 Miškovaleý, O. 836.
 Müller, L. 835.
 Muller, J. A. 843.
 Naßextraktion 859.
 Neuberg, C. 838.
 Nieloux, M. 838.
 Nolte, A. 851.
 Nover, W. 802.
 Orchardson, I. Q. 847.
 Oshima, K. 828.
 Pellet, H. 842.
 Perkin jr., W. H. 817.
 Plahl, W. 837.
 Pleyer, H. 842.
 Popow, S. 843.
 Posner, Th. 812.
 Praxmarer, A. 812.
 Puttkammer, G. 803.
 Radcliffe, L. G. 841.
 Rakuszn, M. 828. 841.
 Reed, H. C. 849.
 Reichard, C. 847.
 Reichert, C. 784.
 Reiff, H. J. 781.
 Reinganum, M. 784.
 Richardson, F. W. 845.
 Robinson, B. 817.
 Rodié, J. 814.
 Rothe, J. 849. 852.
 Rubegni, S. 793.
 Rupp, E. 846.
 Schlotterbeck, F. 796.
 Schneider, O. 858.
 Scholl, R. 819. 820.
 Schwarz, F. 799.
 Schwenkenbecher 832.
 Shaffer, Ph. 837.
 Sheppard, S. E. 787.
 Simmer, A. 827.
 Simonsen, J. L. 814.
 de Smet, G. 842.
 Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils 859.
 Soddy, F. 790.
 Spiegel, A. 849.
 Spitta 832.
 Staal, J. Ph. 832.
 Steinkopf, W. 784. 819.
 Stendel, H. 828.
 Stoermer, R. 816. 824.
 Stoklassa, J. 828.
 de Stucklé, H. W. 857.
 Suchanek, W. 817.
 Suida, W. 853.
 Svoboda, H. 846.
 Thomae, C. 808. 809. 810.
 Thomas, W. 849.
 Tingle, J. B. 806.
 Traube, I. 785.
 Träger, J. 803.
 Truffi, F. 781.
 Tschirch, A. 814.
 Tschitschibabin, A. E. 796. 798. 816.
 Turner, H. J. 789.
 Van Lear, H. 834.
 Vieweg, W. 800.
 Vigouroux, É. 790. 792. 794.
 de Voldere, G. 842.
 Voswinkel, A. 855.
 Votoček, E. 843.
 Wandel 835.
 Warren, C. H. 840.
 v. Wartenberg, H. 800.
 Weber, S. 833.
 Wegelin, G. 857.
 Weigel, O. 794.
 Werner, A. 792.
 Wichelhaus, H. 800.
 Wieland, H. 797.
 Williams, L. F. 806.
 Wislicenus, H. 848.
 Wolff, M. 814.
 Wood, S. H. 847.
 Wyrubow, G. 791. 838.
 Zambonini, F. 841.
 Zinke, Th. 804. 810.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

28. Februar 1907.

- 8m. S. 22062. Seide, Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit sinnbeschwerter —; Zus. z. Pat. 168622. Società Anonima Cooperativa a Capitale illimitato per la Stagionatura a l'Assaggio delle Sete ed Affini, Mailand. 22/12. 1906.
- 12o. B. 40788. Formaldehydsulfoxylat, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/8. 1906.
- 12o. F. 20968. Monobromfettsäuren, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30/11. 1906.
- 12o. F. 21532. Methylencitronensäuredihalogenide, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23/3. 1906.
- 12o. H. 85579. Dialkylbromacetamide, Verfahren zur Darstellung von — aus Dialkylcyanoessigsäuren. Dr. Paul Hoering u. Dr. Fritz Baum, Berlin. 21/6. 1906.
- 18c. Z. 4827. Eisen und Stahl, Schmelzfluß für das Härten und Glühen von —. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. 21/8. 1906.
- 22a. F. 19872. Monoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 172168. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23/2. 1906.
- 22f. F. 20044. Farblacke, Verfahren zur Darstellung roter —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 7/4. 1906.
- 22g. K. 24576. Einwirkung hoher Hitzegrade und chemischer Agentien, Verfahren, um Materialien jeglicher Art gegen die — widerstandsfähig zu machen; Zus. z. Pat. 170788. Dr. A. Kronstein, Karlsruhe i. B. 17/1. 1906.
- 39b. G. 22678. Rohkauschuk, Verfahren zur Reinigung von —. Bernhard Gräts, Berlin. 1/3. 1906.

Klasse:

4. März 1907.

- 8m. K. 28808. Farbstoff, Verfahren zur Fixierung des — der Anmeldung K. 31031 auf den Textilfasern. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 26/8. 1906.
- 12g. K. 31915. Kosulierte Kolloide, Verfahren zur Peptisation der — der Elemente: Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor und Silicium. Dr. Hans Kusel, Baden b. Wien. 27/4. 1906.
- 12h. C. 14589. Kohle- und Graphitelektroden, Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von — für wässrige Elektrolyse. Carl Lindemann, Magdeburg. 8/5. 1906.
- 12m. H. 39592. Chlorbarium, Verfahren zur Darstellung von — aus Schwefelbarium. Rudolf Heinz, Technisches Büro für die chemische Industrie, G. m. b. H., Hannover. 2/1. 1907.
- 12o. C. 14664. Jonen, Verfahren zur Darstellung von — enthaltenden Gemischen künstlicher Riechstoffe. Pierre Coulin, Genf. 5/6. 1906.
- 12o. F. 21378. Coerxonium- und Coerthioniumverbindungen, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 22/2. 1906.
- 12o. B. 22824. o-Nitrobenzaldehyd, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Arnold Reissert, Marburg. 15/2. 1906.
- 22b. V. 6509. Beizenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. H. Voswinkel, Berlin. 5/4. 1906.
- 32b. C. 14748. Verspiegeln, Verfahren zum — durchsichtiger Gegenstände; Zus. z. Pat. 178520. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul bei Dresden. 2/7. 1906.
- 32b. C. 14755. Amalgame, Verfahren zur Herstellung von — in äußerst fein verteilter, zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände gemäß Anm. C. 14748 geeigneter Form; Zus. z. Pat. 178520. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul b. Dresden. 2/7. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
(Fernsprecher Amt VI 2819)
und in Wien IX, Hoerlgrasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par E. Ador.

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique
et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

I. 56 et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.



Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

[126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. Weltausstellung Paris 1900 Grand Prix. Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Prix.

—● Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. ●—

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

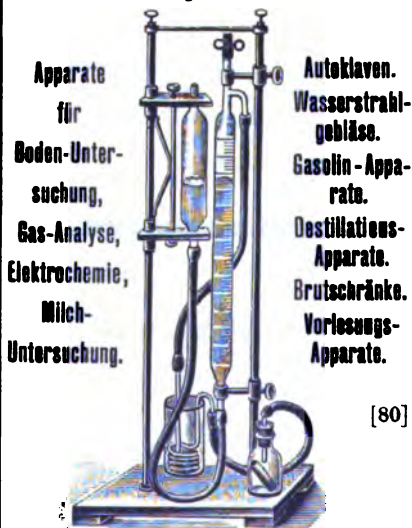
Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 3 M 60 P. ←

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer
und bakteriologischer Laboratorien.



Apparate
für
Boden-Unter-
suchung,
Gas-Analyse,
Elektrochemie,
Milch-
Untersuchung.

Autoklaven.
Wasserstrahl-
gebläse.
Gasolin-Appa-
rate.
Destillations-
Apparate.
Brutschränke.
Vorlesungs-
Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit
facher Skala. D. R. G.-M.

Chemische Fabrik

zu verkaufen. Glänzende steigende Re-
sultate, zuletzt ca. M. 17000 p. a. Netto-
Verdienst. Erforderl. Kapital ca. M. 50000.
Offerten unter J 7011 an Heinr. Eisler,
Hamburg. [167]

Gebrauchte Laboratoriumseinrichtung

billig zu kaufen gesucht. Ausführliche
Angebote befördert Rudolf Mosse,
Berlin SW. unter Chiff. J. O. 6399. [168]



[154]

Braunstein bis 95 %. Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]

Apparate.

H. J. Reiff, Heberpipette. (Vgl. Fig. 24.) Befindet sich die Pipette in solcher Lage, daß HH die Horizontalebene bildet, so kann man beim Eintauchen der Spitze B des Hebers ADB eine Fl. die sich z. B. in einem schwer zugänglichen oder schwer neigbaren Gefäß befindet, durch Saugen an RR zum Fließen bringen. Letzteres dauert so lange, bis die Fl. in F die Höhe der äußeren Fl. erreicht hat. Umgekehrt kann man beim Neigen der Pipette, so daß $H'H'$ die Horizontale darstellt, durch Blasen an RR die Fl. in F durch ADB zum Ausfließen bringen, etwa um Gefäße obiger Art damit zu füllen. Das Ausfließen geht so lange von selbst weiter, bis der Flüssigkeitsstand in F sich in gleicher Höhe mit der Spitze B befindet. Die Pipette, die sich auch sonst wie eine gewöhnliche Pipette gebrauchen läßt, kann in gefülltem Zustande auf den Tisch gelegt werden, ohne daß Fl. ausfließt. **DEGM.** Zu beziehen von **ARTHUR PFEIFFER** in Wetzlar. (*Ztschr. f. chem. Apparatenkunde* 2. 22—23. 1/1.) **HAHN.**

Carl Bloch, Destillationsaufsatz, speziell für Stickstoffbestimmungen. Der Aufsatz ist besonders für die **KJELDAHL**sche N-Best. in Bodenarten bestimmt. Da hier größere H_2SO_4 -Mengen durch starke $NaOH$ zu neutralisieren sind, so können durch die Wärmeentw. bei der Neutralisation im offenen Kolben leicht NH_3 -Verluste entstehen, ein Übelstand, dem der vorliegende App. abhelfen soll (siehe Fig. 25). Der durch **D. R. G. M.** geschützte Aufsatz ist durch **FRANZ HUGERSHOFF**, Leipzig, zu beziehen. (*Ztschr. f. chem. Apparatenkunde* 2. 46—47. 15/1.) **GEITZ.**

F. Truffi, Ein neuer Gaserzeuger. (Vgl. Vf., *Boll. Chim. Farm.* 45. 488; C. 1906. II. 1154.) Vf. empfiehlt als äußerst einfachen, leicht herstellbaren und stets zum Gebrauch fertigen Gaserzeugungsapparat den in der Fig. 26 abgebildeten Gaserzeuger, den er als einen vervollkommenen **Brugnatelli**app. bezeichnet. Derselbe besteht aus einer **WOLFF**schen Flasche V , die mit einem Ballon P in Verb. steht und durch deren anderen Hals ein Rohr T von innerem Durchmesser 12—13 mm geht, das bis zum Boden der **WOLFF**schen Flasche reicht und sich etwa 25 cm

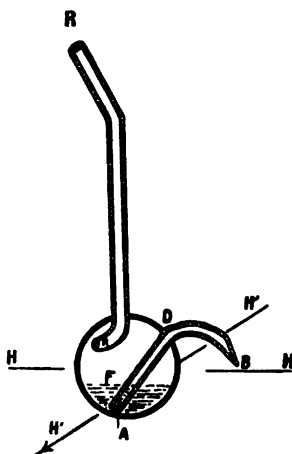


Fig. 24.

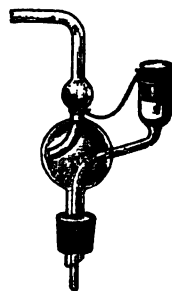


Fig. 25.

über dem Bauch des Ballons erhebt. Durch dasselbe geht ein Syphon *S*, der sich darin frei bewegt, und der in eine Flasche *B* von etwa dem Inhalt des Ballons taucht. Diese Flasche ist auf einem beweglichen Tischchen angebracht und kann samt dem Syphon (vergl. Fig.) höher gestellt werden. Man füllt zur Inbetriebsetzung des App. den Ballon zunächst mit Glasperlen oder dergl., bringt darauf die betreffende Entwicklersubstanz (Zink, Marmor, Schwefel etc.), gießt in die WOULFFsche Flasche durch *T* verd. *S.*, bis sie den Hals des Ballons erreicht, und ebenso in die Flasche *B* etwa bis zur Hälfte. Dann führt man den längeren Arm des Syphons, mit *W.* gefüllt, indem man das kürzere Ende mit dem Finger verschließt, in *T* ein und öffnet in *B* unter dem Niveau der Fl. Die WOULFFsche Flasche, das Rohr *T* und die Flasche *B* stehen jetzt miteinander in Verb., u. wenn die letztere erhöht wird und damit der Syphon, so steigt die Fl. in den Ballon

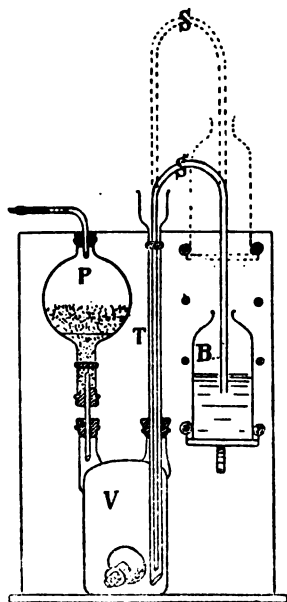


Fig. 26.

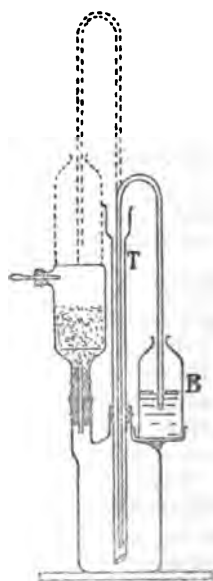


Fig. 27.

über. — Eine einfachere elegantere Ausführungsform des Gaserzeugers stellt Fig. 27 dar. (Boll. Chim. Farm. 45. 775—78. Nov. [Juni.] 1906. Venedig. Höhere Handelsschule.)

ROTH-Cöthen.

Ernst Beckmann, Über Spektrallampen. V. Neue Spektrallampen für das chemische Praktikum. Vf. hat seine früher (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 593; 35. 443. 652; 40. 465; C. 1900. II. 801; 1901. I. 1. 285. 291; 1902. I. 1146) beschriebenen Verff., Lsgg. färbender Salze behufs Flammenfärbung zu zerstäuben, wesentlich vereinfacht und für die Zwecke des chemischen Praktikums nutzbar gemacht, indem er die Zerstäubung nunmehr auf chemischem Wege durch eine Gasentw. bewirkt. Man gibt dazu in den aus Glas gefertigten „Zerstäuber“ *b c d e f* (Fig. 28) der ohne jede Dichtung über das Brennerrohr *a* geschoben wird, einige Stücke Zn, die nach G. LOCKEMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 424; 19. 1362; C. 1905. I. 1336;

1906. II. 709) verkupfert sind, fügt die zu untersuchende *Lsg.* u. eventuell so viel verd. HCl oder H_2SO_4 hinzu, daß eine schwache H-Entw. stattfindet, die keinen oder nur wenig Schaum bildet. Bei hochbrennender Flamme werden dann die Sprühnebel mit so viel Luft in das Brennerrohr gesogen, daß ohne Verpuffung eine sehr intensive Flammenfärbung erzielt wird, und ohne Verdunklung des Zimmers in je 5 ccm *Lsg.* noch 1 mg Ca , 2 mg Sr , 15 mg Ba , 0,1 mg Li , 3 mg K bequem mittels Spektroskops zu erkennen sind. Die Vorrichtung gestattet auch eine annähernd quantitative Spektralanalyse, wofür die Methoden im Original angegeben sind. In der qualitativen Analyse kann man die Alkalien u. alkal. Erden ohne Entfernung der übrigen Metalle nach Zusatz von Zn und etwas Säure im Filtrat sofort spektroskopisch nachweisen.

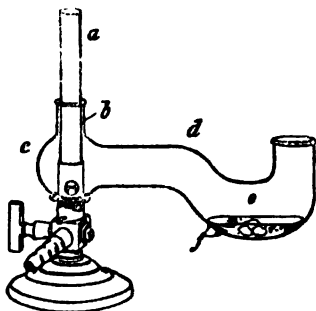


Fig. 28.

Flüchtige Substanzen, wie z. B. Chloroform und die Borsäureester, brauchen gar nicht erst zerstäubt zu werden. In dem Zerstäuber selbst, der sich erhitzt, sowie durch Untertellen einer Schale mit *W.* oder Eis abkühlen läßt, kann man durch Erwärmen mit Säuren Mineralaufschlüsse vornehmen und durch Zusatz von Zn sofort zur spektroskopischen Unters. schreiten. Zur Gasentw. kann statt Zn auch Al , Mg , Fe etc. benutzt werden; statt des Wasserstoffs kann man z. B. auch Sauerstoff [aus H_2O_2 (Perhydrol MERCK) und Platinmohr] entwickeln. — Vf. beschreibt noch einen zwischen *b* und *d* zerlegbaren Zerstäuber für Brenner mit Schornstein, ferner Zerstäuber für den TELLURschen Brenner, für elektrolytische Zerstäubung und für Zerstäubung durch Druckluft mittels eines porösen Röhrchens (Abbildungen siehe im Original). Obgleich, wie Vf. zuerst nachwies, metallene Brenner mit dem Aufhören der Zerstäubung alsbald wieder farblos brennen, empfehlen sich doch für dauernden Gebrauch Brenner aus Porzellan oder aus Glas, wie sie unter Anwendung einer Saugflasche (s. Fig. im Original) leicht improvisiert werden können.

Jeden auf chemischem Wege erzeugten Flüssigkeitsstaub kann man auch von außen her in die Flamme dirigieren. Eine durchweg gleichmäßige Flammenfärbung erzielt man ohne weiteres, wenn man einen Bunsenbrenner mit Luftzufuhr von unten einfach über die in einem flachen Gefäß oder eventuell sogar in der hohlen Hand befindliche gasentwickelnde Fil. hält oder auf ein darüber gelegtes Dreieck aus verzinnem Kupferdraht stellt, wodurch selbst BUNSENS Platindrahtmethode an Billigkeit und Einfachheit übertroffen wird.

Brenner mit Sparflamme gestatten auch, Beobachtungen in der Wasserstoffflamme vorzunehmen. Da jedoch die Metallfärbungen nach FREDENHAGEN (Ann. der Physik [4] 20. 133; C. 1906. II. 158) im wesentlichen Oxydationerscheinungen sind, so muß eventuell noch Luft oder O in die Flamme eingeblasen werden. Am intensivsten sind daher die Färbungen (z. B. von K) in der Knallgasflamme. Leitet man um die Zündflamme Chlor, so verschwinden infolge Sauerstoffmangels die charakteristischen Spektrallinien der Alkalien und alkal. Erden. Betreffs der Ausführung dieser übrigens gefahrlosen Verss. muß auf das Original verwiesen werden.

Vf. weist zum Schluß noch auf die von RUFF (Ztschr. f. anorg. Ch. 38. 107; C. 1904. I. 417) sowie von RIESENFELD u. WOHLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2629; Chem.-Ztg. 30. 704; C. 1906. II. 1358. 941) konstruierten Spektrallampen hin, doch erscheint obige Anordnung bei weitem vorteilhafter. Die Zerstäuber samt Brenner sind zu beziehen von O. PRESSLER, Leipzig, Brüderstraße 39, sowie

vom Universitäts-Mechaniker des Lab. f. angew. Chem., Leipzig, Brüderstraße 34. (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 641—48. 12/2. 1907. [20/11. 1906.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. der Univ.) HAHN.

Ernst Beckmann, *Demonstrationstisch für gefärbte Flammen*. Vf. hebt unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten (vgl. vorst. Ref., sowie Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1985; C. 1903. II. 477) die Vorzüge des schon 1902 beschriebenen *Winkelerstäubers* für Demonstrationszwecke hervor, um für spektroskopische Beobachtungen färbende Substanzen durch Versprühen ihrer Lsg. in nichtleuchtende Flammen einzuführen. Ferner beschreibt er ausführlich einen im Original abgebildeten Demonstrationstisch mit mehreren Spektrallampen (Bunsenbrennern mit Winkelerstäufern), welcher in äußerst bequemer Weise gestattet, spektroskopische Beobachtungen mit verschiedenen Salzlsg. anzustellen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 67—70. 1/2. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

E. Gundelach, *Quecksilbergasometer*. Zur Hg-Ersparnis ist der Boden des Hg-Behälters nach oben gewölbt, so daß die Glocke in einer kreisförmigen Rinne auf und nieder gleitet. Die Glocke setzt sich oben in eine Glasröhre fort, die zur Führung dient und den Entnahmehahn trägt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 46. 15/1. Gehlberg i. Thür.) GEITZ.

Wilhelm Steinkopf, *Apparat zum Krystallisieren und Filtrieren in indifferenten Gasen*. Vf. hat zur Darst. des äußerst luftempfindlichen, bei der Reduktion von Indanthren mit alkal. Hydrosulfit entstehenden *Natriumsalzes des N-Dihydroanthrahydrochinonanthrachinonins* (vgl. 8. 819) einen App. konstruiert, der es ermöglicht, in ununterbrochener Reihenfolge im Wasserstoffstrom die Reduktion vorzunehmen, h. von unverändertem Indanthren abzufiltrieren, das Salz auskrystallisieren zu lassen, event. auszuwaschen u. zu trocknen. Bezüglich der Einzelheiten des komplizierten App., der sich in etwas abgeänderter Form in vielen Fällen zum Arbeiten in indifferenten Gasen eignen wird, sei auf das Original (dasselbe auch Figuren) verwiesen. Zu beziehen von der Filialfirma Dr. BENDER u. Dr. HOBEN in Karlsruhe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 400—3. 9/2. [24/1.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

Carl Reichert, *Neuer Spiegelkondensor zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen*. Bei diesem App. geschieht die Beleuchtung mit Strahlen größerer Apertur u. die Abbildung mit Strahlen geringerer Apertur. Er ist verwendbar zur Unters. kolloidaler Lsg., zur Blutunters., zur Beobachtung ungefärbter Bakterien und zum Studium von Dünnschliffen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 5—7. 1/1. 1907. [13/11. 1906.] GEITZ.

M. Reinganum, *Eine neue Anordnung der Selenzelle*. Einwandfreien Kontakt bei der Möglichkeit zu beleuchten, hat man bisher dadurch erzielt, daß man die Selenschicht zwischen zwei KUNDTSchen Platinspiegeln aus Glas anbrachte. Vf. übersieht eine hinten paraffinierte Pt-Elektrode, die in einer Lsg. steht, mit Se und erhält sehr hohe Potentialdifferenzen. Se-Dampf wird auf dem Blech niedergeschlagen, worauf das Blech auf 180° erhitzt wird. Als zweite Elektrode verwendet man ein Pt-Netz. Die Trägheit der beschriebenen Zelle ist sehr gering. (Physikal. Ztschr. 7. 786—87. 1/11. 1906; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 590—92. 30/11. [20/9.] 1906. Freiburg i. Br.-Stuttgart.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

I. Traube, Valenz, Lichtbrechung und Volumen. Die Refraktionsstere. I. Vf. hat für eine große Anzahl beliebiger organischer Verbb., welche C, H, N und O enthalten, ebenso für einige derartige Verbb. von P, B und Si die Mol.-Refr. für Wasserstofflicht M_{α} , die Zahl der Valenzen im Molekül und den Quotient aus Mol.-Refr. u. Valenzzahl, den er als Stere (Refraktionsstere) bezeichnet, tabellarisch zusammengestellt. Dabei ergibt sich folgender Satz: In den organischen Verbb., bestehend aus H, O, N und C (sowie auch teilweise P, B und Si), stehen die Atomrefraktionen in einfachen multiplen Verhältnissen. Dieselben verhalten sich annähernd wie die Wertigkeiten 1:2:3:4:5 der betreffenden Atome. Dieser Satz ist ein Grenzgesetz, die Abweichungen der Stere vom Mittelwert 0,787 betragen aber nur $\pm 1\%$, wenn man von einer Anzahl stark assoziierter Verbb. absieht. In homologen Reihen nimmt die Stere mit wachsendem Mol.-Gew. etwas ab. Isomere Verbb. haben annähernd die gleiche Stere. Verschiedenheiten wie zwischen der Stere des Äthyläthers 0,797 und des Butylalkohols 0,786 erklären sich aus der verschiedenen Affinität der Atome zueinander, die den Raum des Atoms von Stoff zu Stoff ändert. Im Gegensatz zu BRÜHL findet Vf., daß im allgemeinen die Ringbildung die Refraktion beeinflußt, verkleinert.

Verbb. mit gleicher Valenzzahl haben gleiche Sterenzahl. Dieses einfache Gesetz ermöglicht, gewisse Konstitutionsfragen und vor allem Fragen nach der Valenz gewisser Atome zu entscheiden. Der N in den Nitrokohlenwasserstoffen scheint dreiwertig zu sein. Das O-Atom ist zweiwertig. Die Frage, ob assoziierte Verbb. und andererseits komplexe Verbb., wie Ammoniakate oder Hydrate der Metallsalze, nur durch einfache Valenzen im Sinne der Valenztheorie zusammengehalten werden, soll in einer späteren Mitteilung behandelt werden.

Die Valenzfrage ist wesentlich eine Volumenfrage. Vf. hat drei Raumbegriffe aufgestellt: 1. Das molekulare Kovolumen, der Raum für die fortschreitende Bewegung der Moleküle, der mit freiem Äther gefüllte Raum, die Größe $v-b$ in der Gleichung VAN DER WAALS'. — 2. Die Außenräume der Atome, die Räume, welche die Atome im Molekül einnehmen, vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther, welche die Atome nach CLAUSIUS u. a. umgibt, die Größe b von VAN DER WAALS. — 3. Die Innenräume der Atome (Kernvolumina), die Räume, welche die eigentliche M. der Atome als solche einnimmt. Atomares Kovolumen nannte Vf. den Raum für die Ätherhülle der Atome. Vf. hat bereits früher (Ann. der Physik [4] 5. 552. [1901]) den Beweis dafür erbracht, daß die VAN DER WAALSSche Größe b , annähernd viermal so groß als die Mol.-Refr. ist, und hält sich für berechtigt, nach einer Theorie von VAN DER WAALS die Mol.-Refr. als ungefähres Maß der Innenräume der Atome anzusehen. Im Sinne der Elektronentheorie ist somit das dem Innenraum der Atome (in roher Annäherung) proportionale atomare Kovolumen der Elektronenraum.

Beseichnet man mit *Valon* ein Elektron oder auch eine ganze Summe von Elektronen an jeder Valenzstelle, so läßt sich der oben angeführte Satz in folgende Form fassen: In den organischen Verbb., bestehend aus H, O, N und C (sowie auch teilweise P, B und Si), stehen die Innenräume der Atome in einfachen multiplen Verhältnissen. Ihre Größe ist proportional der Anzahl Valonen (Elektronen), welche das Atom umgeben. Vom Standpunkt THOMSONs, der auch die Atome aus Elektronen aufgebaut denkt, folgt dann: In den organischen Verbb. der genannten Art ist der Raum, welchen ein Valon innerhalb der verschiedenen Atome einnimmt, stets gleich groß. Verlegt man den Sitz der Valonen zunächst nur in das atomare

Kovolumen, so läßt sich der Satz wieder anders aussprechen: In den genannten organischen Verbb. ist der atomare Valonenraum (Elektronenraum) (im Einklang mit VAN DER WAALS' Theorie) annähernd proportional dem Innenraume des Atoms, und es stehen die Atom- wie Valonenräume der verschiedenen Elemente in annähernd multiplen, durch die Wertigkeit der Atome gegebenen Verhältnissen.

Die Valenz eines Atoms ist eine einfache Funktion des Volumens. H ist einwertig, weil sein Volumen nur = 1 Stere, C ist vierwertig, weil sein Volumen = 4 Steren, und Stickstoff drei-, bzw. fünfwertig, je nach der Größe seines Volumens. Die nun nahe gelegte Frage, ob wir, solange die Valonen am Atom haften, von individuellen Valonen zu sprechen berechtigt sind, ob nicht vielmehr der Valonenraum nur mit einheitlicher Materie (Äther) erfüllt ist und ob nicht die (maximale) Wertigkeit eines Elements lediglich durch die Größe dieses Raumes, nicht aber durch die Zahl der Valonen, bestimmt ist, diese Frage will Vf. gleichfalls in einer späteren Mitteilung behandeln. Zum Schluß bringt Vf. noch eine Tabelle, in der für die gasförmigen Stoffe die Mol.-Refr., die Valenzzahl und der Quotient aus Mol.-Refr. und dem Mittelwert der Stere sich findet, d. i. die Anzahl Stere (Raumeinheiten), aus denen die Summe der inneren Atomräume besteht. Mit Ausnahme des N sind in allen Fällen die Atomräume größer als die Zahl der Valenzen. Warum die Atomrefraktionen LANDOLTS u. BRÜHLS in keiner Beziehung zur Valenz stehen, findet eine einfache Erklärung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 130—39. 26/1. 1907. [25/7.* u. 26/11. 1906.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

P. Bogdan, *Die Gleichung von van der Waals und der flüssige Zustand*. Deht man eine Fl. durch Verdampfen um dv aus, so wird hierbei die Arbeit $(p + K)dv$ geleistet, wenn p der äußere Druck und K die Anziehungskraft der Flüssigkeitsmolekeln untereinander bedeutet. Führt man für $p + K$ die VAN DER WAALSCHE Gleichung $(p + K)(v - b) = RT$ ein und integriert, so erhält man die bekannte CLAUDIUSISCHE Gleichung für die Verdampfungswärme. Aus dieser wiederum lassen sich ohne weitere Annahmen über den Molekularzustand von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, also ohne Hypothesen die VAN'T HOFFSCHE Gesetze für die Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung ableiten, wenn man die Dampfdruckerniedrigung $\frac{P-p}{P} = \frac{n}{N+n}$ einführt; (in bekannter Bezeichnungsweise. Ann. scient. Univ. Jassy 3. 50.) Für konzentriertere Legg. lautet dann die Gleichung:

$$dT = \frac{RT^2 n}{NL} \left(1 + \frac{n}{N}\right).$$

(Ann. scient. Univ. Jassy 4. 151—61. Jan.)

SACKUR.

Louis Malclès, *Experimentaluntersuchungen über feste Dielektrika*. Vf. hat gefunden, daß das englische Paraffin des Handels vom F. 72° eine vollkommene dielektrische Stabilität zeigt. Diese Eigenschaft wird zur Unters. der dielektrischen Eigenschaften von Ebonit, Glas u. Glimmer verwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 264—66. 4/2.*)

BRILL.

Daniel Berthelot, *Über die Molekulargewichte verschiedener Gase, berechnet nach der Methode der Grensdichten*. (cf. auch S. 606 und S. 687.) Vf. hat gezeigt, wie sich aus den D.D. und den Kompressibilitäten der Gase (bezogen auf Sauerstoff) die genauen Mol.-Geww. berechnen lassen. Die Kompressibilitätsfaktoren werden nach der Formel: $\Delta \frac{p'}{p} = (1 - p'v'/pv) : (p' - p)$ aus den Beobachtungen von LEDUC und SACERDOTE, von RAYLEIGH, von CHAPPUIS und von JACQUEROD

und SCHEUER berechnet. Der Faktor $(1 - A_0^i)$, der das Verhältnis des wirklichen Volumens des Gases zu dem entsprechenden eines idealen Gases darstellt, läßt sich aus diesen Bestst. mit großer Sicherheit ableiten. Multipliziert man die für eine Atm. gemessene D. eines Gases mit diesem Faktor, so erhält man die *Grensdichte* und daraus durch Vergleich mit der Grensdichte des O das Mol.-Gew. Aus den vom Vf. berechneten Mol.-Geww. lassen sich folgende At.-Geww. ableiten:

Das At.-Gew. des Stickstoffs berechnet sich aus den DD. von:

(Beobachter)	N ₂	N ₂ O	NH ₃	(Beobachter)	NH ₃	NO
LEDUC	14,007	14,000	14,024	PERMAN, DAVIES	13,998	—
RAYLEIGH	14,008	14,000	14,024	GRAY	—	14,003
GUYE, JAQUEROD	14,008	13,963	13,992	GUYE, DAVILA	—	14,001

Die Zahlen stehen (mit Ausnahme des letzten Wertes aus der D. von N₂O) in guter Übereinstimmung.

Für das At.-Gew. von Kohlenstoff berechnet sich aus den DD. von:

(Beobachter)	CO	CO ₂
LEDUC	12,007	11,999
RAYLEIGH	12,003	12,017
GUYE, JAQUEROD, PINTZA . .	12,003	12,005

Das At.-Gew. von Chlor berechnet sich aus den Werten für die D. von HCl und von LEDUC und ebenso von RAYLEIGH zu 35,478, aus dem Wert von GUYE und PINTZA zu 35,454. — Das At.-Gew. von Schwefel berechnet sich aus der D. von SO₂ nach den Bestst. von LEDUC und ebenso von RAYLEIGH zu 32,050; aus dem Wert von GUYE zu 32,064. Auch hier ist die Übereinstimmung (auch mit den auf chemischem Wege bestimmten At.-Geww.) eine sehr gute. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 269—72. 4/2.* 352. 11/2.*)

BRILL.

S. E. Sheppard und C. E. K. Mees, *Die Theorie der photographischen Prozesse. III. Teil. Das latente Bild und seine Zerstörung.* (Fortsetzung von Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 217; C. 1905. II. 375). Der „Entwicklung“ einer Silberhaloidplatte muß eine „Induktionsperiode“ vorhergehen, in welcher der Ag in den entwicklungsfähigen, metastabilen Zustand übergeführt wird. Eine Abkürzung der Induktionszeit wird herbeigeführt durch innige Mischung mit fein verteiltem Ag, Au, Pt, Ag₂S und bei Berührung mit Gasen aus Flammgasen. Entwicklung kann nur eintreten, wenn sich in dem Silberhaloid ein neuer Stoff gebildet hat. Hierzu sind folgende Energiearten ausreichend: Ätherschwingungen, vom Infrarot zum Ultraviolett, Röntgen-, Kathoden- und Radiumstrahlen, mechanische Erschütterung, Wärme und chemische Einwirkung.

Über die Zerstörung der latenten Bilder durch Oxydationsmittel wurde eine Reihe von Verss. angestellt: Behandeln mit *Chromsäure* nach dem Belichten verlangsamt die Geschwindigkeit der Entwicklung bis zu einem Minimum; CrO₃ scheint irreversibel von der Platte aufgenommen und auch beim Waschen nicht mehr abgegeben zu werden. Dann wird der in den Film eindringende Entwickler oxydiert und mithin die Entwicklungsgeschwindigkeit verringert. Werden Platten vor der Belichtung in gewisse Salzlsgg. gebracht, so wird ihre Empfindlichkeit gegen Belichtung auch trotz nachherigem längeren Waschen vermindert. In diesem Sinne wirken Salze des Cu⁺⁺, Hg⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mo⁺⁺⁺, während H⁺, K⁺, Ba⁺⁺, Mg⁺⁺, Mn⁺⁺, Mn⁺⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Fe⁺⁺, Zn⁺⁺, Mo⁺⁺, Ag⁺, Pb⁺⁺, Th⁺⁺⁺ u. die Anionen ohne Einfluß sind. Stoffe, welche mit den „Desensibilisatoren“ reagieren, heben deren Wrkg. wieder auf, z. B. Benzaldehyd die des CuSO₄ und Ammoniumoxalat die des Ferrions. Das latente

Bild scheint nicht aus metallischem Silber, sondern aus Subhaloid zu bestehen. Das „Reifen“ der Platten besteht in einer Aggregation der einzelnen Partikelchen. Die Empfindlichkeit gegen Licht wird hierbei gesteigert. Vermutlich beruht der photochemische Effekt auf einer Resonanzerscheinung innerhalb der Gelatineschicht, die naturgemäß auch von den Abständen der schwingenden Teilchen abhängen muß. Der photochemischen Wirkung scheint eine Ionisation photoelektrischen Charakters vorherzugehen, so daß der ganze Vorgang durch die Gleichung:



dargestellt werden kann, in der G ein Molekül bedeutet, welches durch Aufnahme einer positiven Ladung zu einem Molion wird. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 461—72. 2/2. 1907. [8/12*.] 1906.) SACKUR.

Jules Amar, *Über die Refraktion von gasförmigen Verbindungen*. Bezeichnet man mit *Atomrefraktion* r den Quotient aus der Refraktion $R = N - 1$ eines Elementes durch die Anzahl von Atomen im Molekül, so gilt folgende Regel: Die Refraktion einer gasförmigen Verb. ist gleich der Summe der Atomrefraktionen oder $R = \sum ar$, worin a die Anzahl der Atome jedes Elementes ist, die in das Molekül der Verb. eintreten. So berechnet sich die Refraktion für HCl $R = 139/2 + 768/2 = 453,5$ (beobachtet 447); für NO 285,5 (beobachtet 297); für NH_3 358,5 (beobachtet 371); für H_2O 274 (MASCART fand 257). Die Abweichungen sind gering und lassen sich dadurch erklären, daß verschiedene Vff. verschiedene Strahlen zur Best. von n verwendeten.

Umgekehrt kann man diese Regel anwenden, um die Refraktion eines gasförmigen Elementes zu finden. So erhält man für *Kohlenstoff* 186, für *Schwefel* 415. ROUX hat für Schwefeldampf $R = 1629$ gefunden; er hat also mit 8 von der Polymerisation $1629/445 = \text{ca. } 4$, also entsprechend einem Molekül S_8 gearbeitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 260—61. 4/2.*) BRILL.

P. Gruner, *Allgemeine Übersicht über die Theorie der radioaktiven Zersetzung der Materie*. Der Vf. gibt eine kurze, aber klare Übersicht über das genannte Thema; hervorzuheben ist eine Tabelle, die die radioaktiven Zerfallsprodd. u. alle ihre Eigenschaften enthält. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 5—25. 15. Jan. [26. Dez. 1906.] Bern.) SACKUR.

Emil Abel, *Über die neue Entwicklungsphase der Thermodynamik*. Vortrag über das neue NERNSTsche Wärmethorem (vgl. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. I; C. 1906. II. 397) und elementare Erläuterung desselben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 30—35. 1/2. 1907. [24/11.* 1906.] Wien.) BRILL.

Anorganische Chemie.

E. Pinerua Alvarez, *Ein Nomenklaturesystem für die Bezeichnung kondensierter anorganischer Verbindungen*. Säuren, die durch Kondensation mehrerer Moleküle entstanden sind, bezeichnet man mit den Vorsilben di, tri, tetra etc., z. B. Dimetaphosphorsäure, Trimetaphosphorsäure etc. zur Bezeichnung, daß diese durch Kondensation aus 2, bzw. 3 Mol. entstanden sind. Des Vfs. Vorschlag bezieht sich auf die Benennung solcher Säuren, die in ähnlicher Weise, aber unter Abscheidung von W. kondensiert sind. Solche Verbb. sollen nach dem Vf. analog bezeichnet werden, indem aber die Zahl der ausgetretenen H_2O an den so entstandenen Namen angehängt wird, z. B. $4\text{MnO}_2\text{H}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_4\text{O}_6\text{H}_4$, $5\text{MnO}_2\text{H}_4 - 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_5\text{O}_{11}\text{H}_4$.

sind Monokaliumtetramanganat-2, besw. Kaliumpentamanganat-4 zu nennen. Gewöhnliches Ammoniummolybdat, $7\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_7\text{H}_2\text{O}_{14}$, wäre dann als Ammoniumheptamolybdat-4 zu bezeichnen. (Chem. News 94. 297. 21/12. 1906.)

MEUSSER.

Harold J. Turner, *Trockenmethode für die Entwicklung von Sauerstoff aus Natriumsuperoxyd*. Bei der Einw. von W. auf Natriumsuperoxyd ist die Sauerstoffentw. so lebhaft, daß es besonders konstruierter Generatoren bedarf, um den Gasstrom zu regulieren. Dagegen entsteht ein sehr gleichmäßiger Gasstrom, wenn ein Gemisch aus gleichen Teilen von geschmolzenem Natriumsuperoxyd u. krystallisiertem Natriumsulfat oder -carbonat gelinde erwärmt wird. (Amer. Chem. Journ. 37. 106—7. Jan.)

ALEXANDER.

L. M. Dennis und Helen Laham, *Über Stickstoffwasserstoffsäure*. Die wasserfreie S. ist bereits von CURTIUS u. BADENHAUSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 43. 207) dargestellt und als eine leicht bewegliche Fl. vom Kp. 37° beschrieben worden, die in Berührung mit einem h. Körper heftig explodiert; da jedoch auch freiwillige Zers. von gefährlichem Charakter eintraten, wurde die Verb. N_2H von ihren Entdeckern nicht eingehender untersucht. — Vff. haben die Arbeit von CURTIUS und BADENHAUSEN jetzt unter Beobachtung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln fortgesetzt. Sie zerlegten trocknes K-Trinitrid in einem Destillierkölbchen durch langsames Zutropfen verd. H_2SO_4 , führten die sich entwickelnden Dämpfe der Stickstoffwasserstoffsäure mittels eines CO_2 -freien und trocknen Luftstromes durch 2CaCl_2 -Röhren und kondensierten sie dann in einem besonders konstruierten Auffangegefäß (vgl. die Zeichnungen des Originals), das von fl. Luft umgeben war. Die Apparate standen hinter Schirmen aus Glas und Holz, die Beobachtungen wurden mittels eines Fernrohrs gemacht. — Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines aus Eisen u. Konstantan zusammengesetzten Pyrometers abgelesen, dessen Veränderungen ein Galvanometerzeiger registrierte. Als F. wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure wurden so -80° ermittelt. Ließ man die fl. Luft dann verdampfen und ersetzte sie durch w. W., so begann die S. zu sieden, doch bestand dieses „Sieden“ im wesentlichen in einem Verdampfen von der Oberfläche fort, wobei nur wenige Gasblasen durch die Fl. aufstiegen. Als aus diesem Grunde nur wahrscheinlichen Kp. der S. beobachteten Vff. ebenfalls etwa 37° . — Die reine Verb. N_2H ist eine farblose, leicht bewegliche Fl., die schwerer als W. ist und vermutlich eine hohe Oberflächenspannung, sowie eine große Dampftension besitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie anscheinend völlig stabil, wenigstens waren in 4—5 Tage alten Proben noch keine Anzeichen von Zers. zu erkennen. Freiwillige Explosionen traten niemals ein, dagegen explodierte die S. stets und mit großer Gewalt, sobald sie einer Erschütterung ausgesetzt oder stark erwärmt wurde. Als 1 g der S. im Kondensator durch Glühendmachen eines im Boden des Gefäßes eingeschm. Pt-Drahtes gewaltsam zers. wurde, erfolgte die Explosion unter scharfem, betäubendem Knall und blendender Lichtentw.; hierbei wurden in einem Umkreis von etwa 60 cm alle Glasteile des App. in Pulver verwandelt, u. auch die eiserne Klammer, welche den Kondensator festhielt, abgebrochen. Ferner explodierte die S., wenn ihr Dampf entzündet oder sie selbst im Rohr von 60° auf 100° erwärmt, und der Druck dann plötzlich vermindert wurde. In glattwandigen Glasgefäßen läßt sich die Stickstoffwasserstoffsäure ohne Gefahr umschütteln; auch trat keine Explosion ein, wenn die Substanz von einem solchen Gefäß in ein anderes umgegossen oder Luft hindurchgeleitet wurde; befanden sich in der Fl. dagegen kleine Glassplitter, wie sie z. B. zum Aufheben des Siedeverzugs angewendet werden, so erfolgte beim Erwärmen Explosion infolge der durch die Reibung bedingten minimalen Erschütterung.

Die Analyse der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure wurde in der Weise

ausgeführt, daß kleine Mengen derselben in einem U-Rohr kondensiert, zum Erstarren gebracht u. dann im Luftstrom wieder vergast wurden; die Dämpfe wurden in KOH aufgefangen, die Leg. mit AgNO_3 ausgefüllt und das AgN , dann in AgCl umgewandelt. — Die *Dampfichte* wurde nach V. MEYERS Methode bestimmt unter Anwendung des Kunstgriffs, daß man das gewogene und zugeschn. Röhrchen, welches die Substanz enthält, so lange in fl. Luft eintauchte, bis die S. erstarrt war, dann die Capillare abbrach und das Kügelchen nunmehr sofort in die Birne des App. hinableiten ließ, der bereits vorher auf die Temperatur des sd. Chlf. gebracht war. Hierbei ergaben sich auf die monomolekulare Formel stimmende Werte; die Prognose MENDELEJEWS, daß die Stickstoffwasserstoffsäure wegen ihrer formalen Analogie mit der Cyanwasserstoffsäure sich ebenso wie letztere leicht polymerisieren dürfte, ist demnach nicht eingetroffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 458—68. 9/2. 1907. [Novbr. 1906.] Cornell-Univ.)

STELZNER.

Em. Vigouroux, *Über die Reinigung des kristallisierten Siliciums und über die Folgen der Gegenwart von Verunreinigungen bei der Darstellung des Kupfersilicids*. Das aus überschüssigem Al u. K_2SiF_6 gewonnene kristallisierte Si enthält stets etwas Fe in Form von FeSi . Ein aus derartigem Si und reinem Cu hergestelltes Kupfersilicid ist daher ausnahmslos durch Fe verunreinigt. Zur Reinigung wird das möglichst fein pulverisierte Si zuerst mit reiner, mit dem gleichen Volumen W. verd. HF in einem Platingeßß am Rückflußkühler einige Stunden gelinde erhitzt, nach dem Erkalten abfiltriert und gewaschen. Dieses vorgereinigte Si wird alsdann mit konz. H_2SO_4 noch 1—2 Stunden ebenfalls in einem Platingeßß, aber an freier Luft stark erhitzt, so daß am Schluß H_2SO_4 -Dämpfe in reichlicher Menge entweichen; nach dem Erkalten wird die M. mit W. verd. und das Si sorgfältig ausgewaschen. Diese Behandlung muß so oft wiederholt werden, bis eine Probe des Si beim Abrauchen mit HF-Königswasser keinen Rückstand mehr hinterläßt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 16—19. 5/1.)

DÜSTERREICH.

Frederick Soddy, *Calcium als Absorptionsmittel für Gase zur Erzeugung hoher Vakua für spektroskopische Untersuchungen*. Vf. beabsichtigte, die spektroskopische Unters. der Edelgase, speziell des Heliums, möglichst empfindlich zu gestalten, und brauchte hierzu einen Stoff, der die chemisch aktiven Stoffe möglichst vollständig absorbiert. Hiervu erwies sich das Calcium als außerordentlich geeignet, allerdings erst bei Temperaturen, die über dem Erweichungspunkt des weichen Glases liegen. Um trotzdem in solchen Glasgefäßen, die direkt mit der Entladungsröhre verschmolzen werden konnten, arbeiten zu können, konstruiert Vf. einen elektrischen Widerstandsofen, der in einem Glasrohr sitzt und von dessen Wandung durch ein Schutzrohr aus Porzellan getrennt ist. Im Innern der Ofenröhre befindet sich das Calcium. Wasserstoff wird allerdings bei hoher Temperatur nicht vollständig absorbiert, weil das Calciumhydrat dann schon einen merklichen Dampfdruck besitzt. Erniedrigt man jedoch die Temperatur nach Absorption aller übrigen Gase, so wird auch der H quantitativ verschluckt. Auf diesem Wege können auch beliebige Mengen Leuchtgas völlig absorbiert werden. Da das Calcium ein sehr guter Stromleiter ist, so kann man in ihm durch Induktion hohe Temperaturen erzeugen. Ein Ring aus metallischem Ca wird in geeigneter Weise mit einer Spule umgeben, durch die ein Wechselstrom von großer Frequenz geschickt wird. Durch den im Ca induzierten Sekundärstrom wird die Temperatur genügend zur Absorption der Gase gesteigert.

Mit Hilfe der Absorption durch Calcium wurde untersucht, welche Mengen von Argon und Helium in einem GEISLERschen Rohre noch entdeckt werden können; es ergab sich, daß die untere Druckgrenze, bis zu welcher noch eine Entladung

stattfindet, für Argon $\frac{1}{50}$ mm Hg, für He $\frac{1}{50}$ mm ist. Doch können bei Ggw. indifferenten Gase, wie Wasserstoff, noch weit geringere Spuren dieser Gase nachgewiesen werden. Unter den günstigsten Bedingungen kann eine Menge von $\frac{1}{5000}$ cmm, bezogen auf normalen Druck, d. h. 10^{-10} g Helium gefunden werden. Mit dieser Methode soll die Anwesenheit von He in in der Natur vorkommenden Stoffen geprüft werden. So wurde z. B. in 300 g Pt eine Menge von $\frac{1}{5}$ cmm He entdeckt. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß das Pt zwar schwach, aber deutlich radioaktiv war. Die Quelle des He in Pt wird also wohl in einer geringen radioaktiven Beimengung zu suchen sein.

In einem Anhang teilt Arthur John Berry einige Vergleichsverss. mit, in der die Methoden, hohe Vakua zu erzeugen, verglichen werden. Am besten bewährt sich das Verf., zuerst mit Hilfe der Luftpumpe und dann mit in fl. Luft gekühlter Kohle zu arbeiten. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 429—58. 2/2. 1907. [20/11.* 1906.] Univ. of Glasgow.) SACKUR.

G. Wyroubow, *Ein neues Natriumkaliumdisulfat*. Beim Eindampfen von $2\text{Na}_2\text{SO}_4$, $1\text{K}_2\text{SO}_4$ und $3\text{H}_2\text{SO}_4$ zur Sirupkonsistenz scheiden sich bis 1 cm lange, etwas zerfließliche Krystalle von der Formel $5\text{Na}_2\text{SO}_4, 3\text{K}_2\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_{10}\text{K}_3\text{H}_{10}(\text{SO}_4)_{13}$ aus. Das Salz ist rhombisch-hemimorph, mit (100), (010), (110), (011), (111), 0,63708 : 1 : 0,60085. Ebene der optischen Achsen parallel zu (010), optische spitze Bisectrix senkrecht zu (001), $2\text{H}_e = 62^\circ 20'$, $2\text{H}_o = 120^\circ$, daraus $2\text{V} = 61^\circ 44'$ u. $2\text{E} = 98^\circ$, schwach doppeltbrechend, merkliche Dispersion $\rho < v$. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 332—35. Nov.-Des. [8/11.*] 1906.) HAZARD.

G. Wyroubow, *Optische Eigenschaften der ammoniakalischen Doppelsalze der Cerenen*. Die Bestat. der optischen Eigenschaften der nach der allgemeinen Formel $3(\text{MON}_2\text{O}_6), 2(\text{NH}_4)_2\text{ON}_2\text{O}_6, 8\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzten Nitrats von seltenen Erden sind wohl allesamt falsch, da die gemessenen Krystalle nicht aus reinen Salzlsgg., sondern aus Gemischen zweier oder mehrerer isomorpher Verbb. gewonnen worden sind. An vier vollkommen reinen Salzen bei 17° vorgenommene Unterss. haben folgende Resultate ergeben: 1. Cersalz. Ebene der optischen Achse senkrecht zur Symmetrieebene. Die negative spitze Bisectrix bildet einen Winkel von $33,2^\circ$ mit einer Normalen auf (001) im spitzen Winkel (001) : $(\bar{1}00)$, $2\text{E} = 36^\circ 10'$, merkliche Dispersion $\rho > v$. — 2. Lanthansalz. Achsenebene parallel zur Symmetrieebene; der bei 1. beschriebene Winkel mißt 32° , $2\text{E} = 23^\circ$, merkliche Dispersion $\rho > v$. — 3. Praseodidysalz. Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, der bei 1. beschriebene Winkel mißt 34° , $2\text{E} = 38,3^\circ$, schwache Dispersion $\rho < v$. — 4. Neodidysalz. Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, der bei 1. beschriebene Winkel mißt 30° , $2\text{E} = 43,10^\circ$, schwache Dispersion $\rho < v$.

Mit Hilfe der optischen Eigenschaften läßt sich die Beteiligung dieser vier Salze an einem Gemisch viel besser abschätzen als mit dem Spektroskop. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren gewinnt man aus dem Gemisch der vier Salze drei Fraktionen, nämlich weiße, grünliche und rosae Salze. An kleinen durchsichtigen Krystallen läßt sich der Abstand der optischen Achsen im konvergenten Lichte ohne Herstellung von Dünnschliffen messen. Geben reine grüne Fraktionen einen Achsenabstand $< 38^\circ$, so enthalten sie Lanthan in desto größeren Mengen, je geringer der Abstand ist. Ist bei rein rosafarbenen Fraktionen die optische Achse senkrecht zur Symmetrieebene und der Achsenabstand kleiner als 44° , aber größer als 38° , so enthalten sie Praseodidym, ist der Abstand $< 38^\circ$, so enthalten sie auch Lanthan. Über die Löslichkeit der Salze stellte Vf. fest, daß 100 Tle. W. lösen 192,1 Tle. vom Lanthansalz, 203,3 vom Cersalz, 206,5 vom Praseodidysalz u. 270 vom Neodidysalz. Aus diesen Angaben ist ersichtlich, welche Salze leicht, und

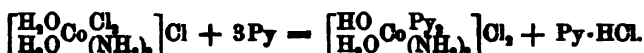
welche schwer zu trennen sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 324—32. Nov.-Dex. [8/11.*] 1906.)

HAZARD.

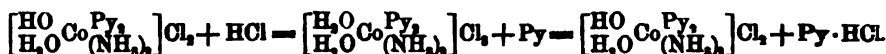
Em. Vigoureux, Über die Reduktion der Oxyde durch Aluminium; Abänderung für die Darstellung des Chloms. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences C. 1906. I. 16.) Nachzutragen ist folgendes: Ein Gemisch von 600 g Cr_2O_3 , 120 g CrO , u. 270 g Al liefert, wenn es in einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel zur Rk. gebracht wird, innerhalb einer Minute einen 350 g schweren Regulus von metallischem Chrom mit einem Gehalt von 98,40, 98,54%, Cr , 0,40, 0,36%, Si und 0,74, 0,85%, $\text{Al} + \text{Fe}$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 10 bis 13. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

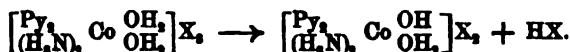
A. Werner, Über Hydroxo-aquodipyridindiammin- und Diaquodipyridindiammin-kobaltsalze. II. Beitrag zur Theorie der Hydrolyse (vgl. S. 614). Bei Einw. von Pyridin (Py) auf Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid treten 2 Py in das komplexe Radikal ein, nach der Gleichung:



Die so entstehenden Salze der Hydroxo-aquodipyridindiamminreihe reagieren in wss. Lag. gegen Lackmus schwach alkal., woraus sich ergibt, daß der Hydroxylgruppe die schon bei den Hydroxo-aquodiamminkohaltsalzen nachgewiesene Fähigkeit, sich mit H^+ zu verbinden, zukommt, wobei Diaquosalze entstehen. HCl und Py reagiert im Sinne folgender Gleichung:



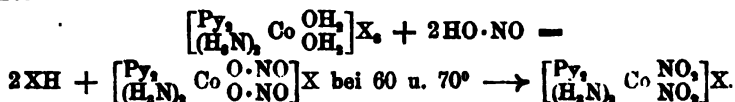
Die wss. Lagg. der Diaquosalze reagieren stark sauer, weil die Salze im Sinne folgender Gleichung gespalten sind:



Es ließen sich hier, je nach der Löslichkeit der entstehenden Salze Hydroxo- oder Diaquosalze durch doppelten Umsatz mit Salzen abscheiden, z. B.:



Mit der Theorie stimmt auch überein, daß aus einer mäßig konz. Lag. des Diaquobromids auf Zusatz von wenig HBr Hydroxo-aquosalze, auf Zusatz von viel HBr erst Diaquosalz entsteht. Aus essigsauren Lagg. der Hydroxo-aquosalze entstehen durch Fällungsrrk. begreiflicher Weise keine Diaquosalze. Die nachstehend beschriebenen Hydroxo-aquodipyridindiamminkobaltsalze sind alle aus essigsauren Lagg. des Chlorids mit den entsprechenden Salzen hergestellt worden. In stereochemischer Beziehung konnte festgestellt werden, daß die H_2O , bzw. H_2O u. OH sich in 1,6-Stellung (trans) befinden. Der Beweis ist durch folgendes Rk.-Schema erbracht:



Letzteres geht durch HCl glatt in trans-Chloronitrosalze über.

Experimenteller Teil. I. Hydroxo-aquodipyridindiamminkobaltisalze. — *Hydroxo-aquodipyridindiamminkobaltchlorid*, $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Cl}_2$. Darst. aus einer Leg. von 30 g KCl, 12–14 g Py und 20 g feingepulvertem $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ in 95 g W. bei 0°. Blaßrote Krystalle, aus deren frisch bereiteter Leg. durch KBr oder KSCN Fällungen der entsprechenden Hydroxo-aquosalze entstehen, in älterer Leg. tritt nur geringe Fällung ein. In Eg.-haltigem W. ist das Chlorid leichter l. als in reinem W. — *Bromid*, $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{Py}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$, violett-rotes, feinkrystallines, in W. wl. Salz. — *Nitrat*, $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{Py}_2)(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, bläulichblaßrote Krystallnadeln. — *Rhodanat*, $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{Py}_2)(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$, flache, violettbraune Nadeln. — *Dithionat*, $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{Py}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{S}_2\text{O}_4$, großblättrige, rötlichbraune Krystalle. — II. Diaquodipyridindiamminkobaltisalze. *Chlorid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Darst. aus dem Hydroxosalz + konz. HCl durch Verreiben, bis das Prod. einheitlich erscheint. Dessen wss., gekühlte Leg. gibt auf Zusatz von konz. HCl ein graues, krystallines Pulver (Salz I). Wird die von den Krystallen getrennte Leg. mit mehr HCl versetzt, so scheiden sich im durchfallenden Licht rubinrote, im auffallenden rotbraun erscheinende Krystalle ab (Salz II). Auf Zusatz von noch mehr HCl scheiden sich grünlichgraue bis gelbbraune, prismatische Krystalle aus (Salz III). Beim Stehen über H_2SO_4 verliert das Salz $2\text{H}_2\text{O}$ u. wird ein aschgraues Pulver, das in W. mit rotbrauner Farbe l. ist. Trocknet man das Salz längere Zeit bei 60°, so wird es grün durch Umwandlung in $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{Py}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Läßt man konz. HCl auf das feste Salz einwirken, so erhält man Dichlorodipyridindiamminkobaltisalze. — Aus der wss. Leg. des Salzes erhält man durch konz. HNO_3 das *Dichlorodipyridindiamminkobaltnitrat*, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{Py})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. — *Bromid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, brauner, krystallinischer Nd., der bei Behandlung mit W. in das Hydroxobromid übergeht. — *Sulfat*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, blättrige, braunviolette Krystalle. — *Nitrat*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, rote, in W. swl. Krystalle. — *Dithionat*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2](\text{S}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, braunes, in W. wl. Krystallpulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 468–79. 9/2. [21./1.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

I. Bellucci und S. Rubegni, *Über die saure Funktion des Nickeldioxyds*. (Vergl. BELLUCCI und CLAVARI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. II. 234; Gas. chim. ital. 36. I. 158; C. 1905. II. 1156; 1906. I. 1145.) Vff. bestätigten die Angaben von DUDLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 901; C. 96. II. 999) über das *Nickelonickelhydrat*, $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Seine Darst. gelingt noch besser als nach DUDLEY, wenn man in einem möglichst reinen, nicht zu großen Nickelriegel das überschüssige Alkalisuperoxyd mit feingepulvertem, im H-Strom reduziertem Nickel in einer kleinen Muffel allmählich zur Dunkelrotglut 4–5 Stunden erhitzt, wobei die M. im Inneren des Tiegels immer flüssig bleiben soll. Die Unters. und Analysen ergaben, daß die Verb. $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die das Alkali so hartnäckig festhält, durch Hydrolyse aus einer salsartigen, sehr wenig stabilen Verb. hervorgegangen ist. Zur Isolierung derselben wurde der Tiegel nach beendetem Schmelzen in trockener, CO_2 -freier Atmosphäre abkühlen gelassen, im Vakuum über KOH getrocknet, die alkal. M. sodann möglichst rasch zerkleinert, in einem Scheidetrichter mit Methyljodid, D. 3,28, durchgeschüttelt u. so von der nach oben steigenden alkal. Gangart getrennt. Das so erhaltene Prod. entsprach der Zus. $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ u. spaltete sich weiter in Ni_2O_3 , Na_2O und dann in 2NiO , NiO , Na_2O , d. h. die letztere Verb. entspricht den von HOFMANN und HIENDELMAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3184; C. 1906. II. 1303) beschriebenen Verbb. Vor allem aber bestätigte die von den Vff. isolierte Verb. die Existenz von NiO , u. die früheren Ansichten der Vff. über die höheren Oxyde des Nickels. Wahre Oxyde sind danach nur NiO und NiO_2 , aus deren Ver-

einigung verschiedene Oxyde von salzartigem Typus sich ableiten können. Dagegen bedarf die Dreiwertigkeit des Nickels und die Existenz von der Verb. Co_2O_3 analogen Körpern noch der Bestätigung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18 II. 778—87. 16/12. 1906. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Oskar Weigel, Über das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässriger Lösung. I. Die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser. Um Löslichkeiten schwer l. Stoffe aus den Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. zu bestimmen, ist es notwendig, die Beweglichkeit der betr. Ionen zu kennen. Wie besondere Verss. ergaben, sind die Schwermetallsulfide in gesättigter Lsg. praktisch vollständig hydrolytisch gespalten. Der gebildete H_2S leitet den Strom nicht, so daß nur die Beweglichkeit des Metallions und des Hydroxyls in Rechnung gesetzt zu werden braucht. Zur Unters. gelangten krystallisierte, und zwar natürliche und künstliche u. gefällte Sulfide. Es ergaben sich die folgenden Löslichkeiten bei 18°:

Substanz	Mol. im l $\times 10^{-6}$	Substanz	Mol. im l $\times 10^{-4}$
Bleiglanz von Freiberg . . .	1,21	Millerit, künstlicher . . .	16,26
„ künstlicher . . .	1,21	NiS, gefällt . . .	39,87
„ durch Umwandlung von		CoS, „ . . .	41,62
gef. PbS . . .	1,18	Magnetkies, künstlicher . . .	53,6
PbS, gefällt . . .	3,60	FeS, gefällt . . .	70,1
HgS, „ . . .	0,054	Pyrit von Freiberg . . .	40,88
Ag ₂ S, „ . . .	0,552	„ künstlicher . . .	40,84
CuS, „ . . .	3,51	MnS, grün . . .	54,5
Cu ₂ S, regulär . . .	3,10	MnS, fleischfarbig . . .	71,6
Greenockit, künstlich . . .	8,84	SnS, krystallisiert . . .	0,14
CdS, gefällt . . .	8,86	SnS ₂ , Musivgold . . .	1,13
Zinkblende von Santander . . .	6,65	As ₂ S ₃ , gefällt . . .	2,1
„ künstliche . . .	6,63	Sb ₂ S ₃ , „ . . .	5,2
Wurtzit, künstlicher . . .	28,82	Bi ₂ S ₃ , „ . . .	0,35
ZnS, gefällt . . .	70,60		

Stets ist die labile Modifikation löslicher als die stabile. Berechnet man nach der BODLÄNDERschen Formel (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 35; O. 98. II. 848) aus der Bildungswärme des Salzes, seiner Löslichkeit und der Haftintensität des Kations die Haftintensität des Anions, so erhält man für die verschiedenen Sulfide keine gute Übereinstimmung, sondern sehr verschiedene Werte. Auf einen Fehler in der Löslichkeitsbestimmung kann diese Differenz nicht zurückgeführt werden. (Nachr. f. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 525—48. [8/12.* 1906.]; Ztschr. f. physik. Ch. 56. 285 bis 330. 5/3. 1907. Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakad.) SACKVA.

Émile Vigouroux, Versuche sur Darstellung von reinem Kupfer. Die beste Methode zur Darst. von chemisch reinem Kupfer besteht in der Reduktion von Kupferchlorür durch große Bruchstücke von metallischem Al auf nassem Wege. Man entfernt nach beendigter Reduktion die Aluminiumstückchen mit Hilfe einer feinen Pinzette, wäscht das Cu mit W., kocht es unter Luftabschluß mit reinem HCl aus, wäscht es nochmals mit W. und trocknet es durch gelindes Erhitzen in H-Strom. Die Reduktion des Cu_2Cl_2 kann auch durch Fe erfolgen. Weniger empfehlenswert ist die Reduktion von CuSO_4 durch Al. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 7—10. 5/1.) DÜSTERREICH.

Em. Vigouroux und Arrivant, Über die Darstellung des Titanetrichlorids

Das Verf. von DUMAS, Einw. von Chlor auf ein Gemisch von Titansäureanhydrid und Kohle, ist wegen der Notwendigkeit, das Ausgangsmaterial (Rutil) zu pulverisieren und alle Verunreinigungen vorher zu entfernen, reichlich umständlich. Einfacher ist die Darst. des Titantetrachlorids, wenn man vom technischen *Ferrotitan* ausgeht, dieses etwas zerkleinert und direkt im Chlorstrom erhitzt. Um gewisse Unbequemlichkeiten, welche die Ggw. größerer Mengen von FeCl_3 mit sich bringt, zu vermeiden, behandelt man zweckmäßig das fein zerstoßene Ferrotitan zuvor mit verd. HCl , wodurch viel Fe entfernt wird. Die bei den verschiedenen Operationen abfallenden Rückstände von Titansäureanhydrid werden gesammelt, mit HCl gewaschen, stark getrocknet und mit Kohle gemischt nach dem DUMASschen Verf. ebenfalls in Tetrachlorid verwandelt. Das rohe Titantetrachlorid wird schließlich filtriert und fraktioniert und liefert auf diese Weise ein völlig farbloses, reines Prod., welches bei etwa 136° siedet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 19—21. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

John Howard Graham, *Beobachtungen an der gelben Modifikation der Molybdänsäure*. Vf. hat den gelben, krystallinischen Nd. in Ammonmolybdatlsgg. einer eingehenden Unters. unterzogen. Die Analyse des reinen, im monoklinen System krystallisierenden Körpers ergab: $\text{H}_2\text{O} = 20,05\%$; $\text{MoO}_3 = 79,93\%$. Dem Körper kommt somit die Formel $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu. (Journ. Franklin Inst. 163. 69—74. Jan. Philadelphia. Dep. of Chem. Central High School.) GEITZ.

Organische Chemie.

Arthur Michael u. Robert H. Hartman, *Zur Konstitution des aus Mannit dargestellten Hexyljodids*. (VIII. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips*.) Über die vermutliche Konstitution des aus Mannit dargestellten Hexyljodids, bzw. Mannithexylalkohols berichten die Arbeiten von ERLÉNMEYER u. WANKLYN (Ztschr. f. Chem. 6. 564; LIEBIGS Ann. 135. 129), H. KOLBE (LIEBIGS Ann. 132. 115), COMBES u. LE BEL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 551; C. 92. II. 451), HECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1422; LIEBIGS Ann. 209. 318), RASETTI (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 691; C. 1905. II. 298) u. a. m. Im Anschluß an die Untersuchungen zur Kenntnis des Verteilungsprinzips (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2138; C. 1906. II. 308; Journ. f. prakt. Ch. [2] 60. 334; C. 99. II. 1097) erörtern die Vff. folgende theoretische Anschauungen: Zergliedert man die isomeren, normalen Hexyljodide in Betreff der Stellung der an Jod gebundenen C-Atome gegenüber den übrigen Atomen in den Molekülen, läßt aus den 3 Reihen diejenigen Atome weg, die entweder gleichwertig sind, oder deren Werte so nahe zusammenliegen, daß dadurch nur geringe Unterschiede in der Entropie der Rk. bedingt werden, u. vergleicht man das α -, sowie das γ - mit dem β -C-Atom, so erhält man folgendes Resultat:



Im 1-Jodhexan (I.) u. im 2-Derivat (II.) handelt es sich daher nicht nur um den großen Unterschied in der Wrkg. einer indirekt u. einer direkt gebundenen Methylgruppe, sondern im ersteren übt die CH_2 -Gruppe sogar einen schwach negativen Einfluß auf das α -C-Atom aus. 1-Jodhexan wird daher nur untergeordnet im Rk.-Gemisch auftreten. Beim 2- u. 3-Jodhexan (III., bzw. IV.) handelt es sich dagegen um den Unterschied in der Wrkg. von nur mittelbar verbundenen Atomen. Das

Entstehungsverhältnis dieser Verbb. muß daher viel näher zusammenliegen, aber vom 2-Jodhexan wird sich nicht unbedeutend mehr bilden als vom 3-Jodhexan, denn beim β - im Vergleich zum γ -C-Atom stehen die H-Atome in einer verhältnismäßig wichtigeren u. der negative C in einer relativ weniger bedeutenden Stellung. Die neuen Unters. der Rk. haben diese Voraussetzung bestätigt; 1-Jodhexan koante im Gemisch nicht nachgewiesen werden, während 2- u. 3-Jodhexan im Verhältnis von 65–60% zu 35–40% gefunden wurden.

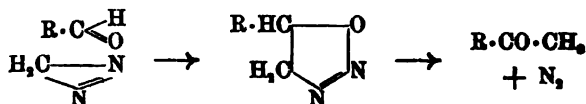
Vf. haben die Darstellung von Hexyljodid aus Mannit nach DOMAC (Monatshefte f. Chemie 2. 309) etwas abgeändert, dabei aber, wie DOMAC gefunden, daß die Anwendung von mehr als 2 Mol. HJ auf 1 Mol. Mannit, sowie von roten Phosphor nur zur Verunreinigung des Reaktionsprod. führt (s. Original). Um das relative Verhältnis der Isomeren im *Mannithexyljodid* zu ermitteln, wird das Prod. zunächst in Carbinol verwandelt. Zu einem Brei von 90 g Silberacetat und 33 g Eg., der sich in einer aufrecht stehenden Kühlerretorte befindet und auf ca. 5° abgekühlt ist, werden 110 g Hexyljodid unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Man erwärmt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, destilliert das gebildete Hexen ab, zieht den Rückstand mit Ä. aus, den Auszug mit W., extrahiert dann mit Alkali und fraktioniert nach dem Trocknen. Hierbei wurden 18 g Hexen u. 42 g *Hexylacetat* (Kp. 150–158°) gewonnen, mithin sind ca. 40% des Jodids in Hexen verwandelt worden.

Nach Verseifung des Acetats durch 24-stdg. Erhitzen mit kons. KOH wurden 26 g *Hexylalkohol* (Kp. 136–140°) erhalten, der nach LIEBEN (LIEBIGS Ann. 150. 118) mit $K_2Cr_2O_7$ oxydiert wurde. Eine zweimalige Fraktionierung des so erhaltenen Ketons ergab 17,8 g zwischen 124–128° sd. Keton, das jedoch größtenteils zwischen 125–126,5° überging. Zur weiteren Reinigung wurde das Prod. in das Semicarbazon übergeführt u. letzteres mittels H_2SO_4 wieder zersetzt. Die nach der Semicarbazonmethode ausgeführten Analysen obiger Prodd. bestätigten die theoretische Voraussetzung.

Ein Vers., zu ermitteln, ob das Mannithexyljodid auch primäres Jodid enthält (s. Original), ließ zwar nicht mit Sicherheit auf die Anwesenheit von primärem Hexylcarbinol schließen, gestattet jedoch den Schluß, daß dieses Prod. jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 140–46. 26/1. 1907. [26/11. 1906.] TUFTS College, Mass., U. S. A.) VOLLAND.

A. Tschitschibabin, Über Äthylpropenyläther. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1108–10. 2/2. — C. 1907. I. 89.) LUTZ.

Fritz Schlotterbeck, Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Disäthyläther. Vf. erhielt (vgl. auch NOLD, Dissert. Tübingen 1897; H. MEYER, Monatshefte f. Chemie 26. 1311; C. 1906. II. 557) in allen bisher untersuchten Fällen aus dem Aldehyd ziemlich glatt und in verhältnismäßig guter Ausbeute das dem Aldehyd entsprechende Methylketon; so aus Benzaldehyd Acetophenon, aus Oräthol Methylhexylketon, aus Isovaleraldehyd Methylisobutylketon (die Identifizierung geschah durch das Semicarbazon). Bei dieser Rk. dürften primär Furodiazole entstehen.



stehen, die infolge geringer Beständigkeit N abspalten zum Keton. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab.

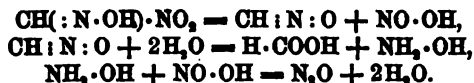
Experimenteller Teil. Der Vf. ließ einen Überschuß von äth. Disäthyläther

lsg. (bestimmt durch Titration mit äth. Jodlag. von bekanntem Gehalt) auf frisch dest. und in absol. Ä. gel. Aldehyd im Dunkeln bis zur Farblosigkeit einwirken und destillierte, wenn im Reaktionsgemisch die Abwesenheit von N festgesetzt war, den Ä. bei gewöhnlicher Temperatur im luftverd. Raum ab. — *Önanthol*, $K_{P_{18}}$ 62°; liefert mit Diazomethan ein hochad., festes Polymeres (?) und *Methylheptylketon* (2-Octanon), $C_8H_{18}O$; wasserhelle, leicht bewegliche, im Geruch an Drops erinnernde Fl., $K_{P_{18}}$ 171° (korr. 173,5°), $K_{P_{14}}$ 78–80°, $K_{P_{11}}$ 73°. — *Acetophenon*, K_P 202°, $K_{P_{18}}$ 104–105°. — *Semicarbason*, $C_8H_{11}ON_3$; F. 198° (korr. 201°). — *Methylisobutylketon*; die Fraktion $K_{P_{18}}$ 35–40°, eine erfrischend süßlich riechende, farblose, leicht bewegliche Fl., lieferte zwei Semicarbasone, das *Semicarbason des Methylisobutylketons*, $C_7H_{11}ON_3$, silberglänzende Blättchen (aus W. oder Ä.), F. 129–130°, und ein isomeres *Semicarbason* $C_7H_{11}ON_3$, Krystalle (aus CCl_4), F. 116°. Neben Methylisobutylketon hatte sich noch ein gelbes Öl vom $K_{P_{18}}$ 120–140° gebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 479–83. 9/2. [19/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

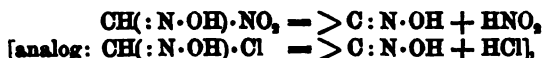
BLOCH.

Walter Fried, *Über die Darstellung des dem Äthoxyacetaldehyd entsprechenden Aldols*. (Vgl. EIBSLER, POLLAK, S. 706.) Ein Vers. zur Kondensation von Äthoxyacetaldehyd mit Isobutyraldehyd ergab kein isolierbares Prod. — Äthoxyacetaldehyd kondensiert sich in durch teilweises Ausfrieren kons. wss. Lsg. bei Zusatz von K_2CO_3 , anfänglicher Kühlung und längerem Stehen zu *Äthoxyacetalldol* (*Acetalldol-2,4-diäthoxyl*, *Butan-1-al-3-ol-2,4-diäthoxyl*), $C_8H_{18}O_4 = C_4H_9O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHO$; dünne, wasserhelle, bei längerem Stehen säher werdende Fl., $K_{P_{18}}$ 115–117°. — Durch 3-stdg. Erhitzen mit Natriumacetat auf 120–130° entsteht daraus der ungesättigte *Aldehyd* $C_8H_{14}O_2 = C_4H_9O \cdot CH_2 \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CHO$; sehr scharf riechende Fl., K_P 148°; addiert 2 Atome Br. (Monatshefte f. Chemie 27. 1251–58. 31/12. [11/10.*] 1906. Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.) BLOCH.

Heinrich Wieland, *Eine neue Knallsäuresynthese. Über den Verlauf der Knallsäurebildung aus Alkohol und Salpetersäure*. Die von ihm in Gemeinschaft mit SEMPER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2523; C. 1906. II. 869) gemachte Beobachtung, daß Benznitrolsäure sich leicht in salpetrige S. und das (unbeständige) Benzonnitriloxyd spaltet: $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot C : N : O + HNO_3$, veranlaßte Vf., auch bei der *Methylnitrolsäure*, $CH(N \cdot OH) \cdot NO_2$, die gleiche Zers. zu studieren, da er hoffte, hierbei auf das mit der Knallsäure, $>C : N \cdot OH$, isomere *Formonnitriloxyd*, $CH : N : O$, (oder dessen Umwandlungsprodd.) zu stoßen. — Bei diesen Vers. zeigte es sich, daß die Verb. $CH(N \cdot OH) \cdot NO_2$ beim Kochen mit W. oder verd. SS. zum großen Teil in *Ameisensäure* und *Stickoxydul* zerfällt, deren Entstehung man am besten wie bei der Phenylverb. unter Annahme einer vorübergehenden B. des erwarteten Nitriloxys deutet:



Neben diesen Prodd. erhält man — je nach den Bedingungen der Rk. in größerer oder geringerer Menge — *Knallsäure*. Vf. führt deren Entstehung auf einen der B. der S. aus dem Formylchloridoxim entsprechenden Vorgang zurück:



besw. nimmt an, daß sich die der oben formulierten Zers. in Ameisensäure und Hydroxylamin entgehenden Reste des Formonnitriloxys in Knallsäure umlagern: $CH : N : O \rightarrow >C : N \cdot OH$.

Versetzt man eine schwach salpetersaure Lsg. der *Methylnitrolsäure* mit AgNO_3 und erhitzt zum Sieden, so beginnt nach einigen Minuten unter heftiger Gasentw. die Abscheidung von *knallsaurem Silber* (Ausbeute 35%). In h. W. w. l. Nadeln, die in Berührung mit einem h. Draht heftig explodieren. — Mit Mercurinitrat gewinnt man in etwas konzentrierterer Lsg. ganz analog das *knallsaure Quecksilber*, das aus W. viel leichter krystallisierbar ist, als das Ag-Salz. — Die knallsauren Salze entstehen aus der Methylnitrolsäure auch in mineralstofffreier Lsg.; hierbei scheiden sich zunächst die farblosen Salze der ursprünglichen S. ab; diese zers. sich aber schon nach wenigen Sekunden unter Aufschäumen, jedoch anscheinend wenig glatt, da die Ausbeute an Fulminaten nur sehr gering ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen erklärt Vf. die *Entstehung der Knallsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylalkohol* wie folgt: Die Säure oxydiert den A. zunächst zum *Aldehyd*; die nunmehr in der Fl. vorhandene salpetrige S. wandelt diesen in die *Isonitrosoverb.* $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{HC}\cdot\text{CHO}$ um, d. h. in *Glyoxylmonoxim*, aus welchem dann infolge gleichzeitiger Oxydation u. Nitrierung *Nitroaciminocessigsäure*, $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{COOH}$, hervorgeht; letztere spaltet alsbald CO_2 ab, u. die so entstehende Methylnitrolsäure zerfällt dann in Knallsäure + HNO_2 . — Diese Deutung der anscheinend so komplizierten Rk. gibt gleichzeitig eine Erklärung für die von WÖHLER u. THEODOROVITS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1345; C. 1905. I. 1370) festgestellte Tatsache, daß Acetaldehyd ein weit ergiebigeres Ausgangsmaterial für die Darst. der Knallsäure ist als A.; man erkennt jetzt auch, daß — im Einklang mit den längst bekannten Erfahrungen — durch nitrose Oxydation eines Methanderivats niemals Knallsäure entstehen kann, denn der Angriff der salpetrigen S. wird sich nur auf solche Methylenreste oder Methylgruppen erstrecken, die durch Nachbarsstellung der C:O-Doppelbindung einer Aldehyd- oder Ketongruppe reaktionsfähig geworden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 418—22. 9/2. [15/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

A. Tschitschibabin, *Über eine krystallinische Verbindung von Essigsäure mit Bromwasserstoff*. MC INTOSH teilte vor kurzem (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 588; C. 1906. II. 101) mit, daß HCl mit Eg. eine Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{HCl})_2$ gäbe, HBr u. HJ hingegen nicht. — Dem Vf. gelang es, eine krystallinische Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{HBr}$ darzustellen, deren F. zwischen +7 bis 8° liegt. Zur Darst. derselben leitet man trockenen HBr in Eg. bis zur Sättigung. Unter starker Temperaturerhöhung bildet sich eine sirupöse Fl., welche bei starker Abkühlung Krystalle des erwähnten Prod. ausscheidet. Eg. und H_2SO_4 geben auch dickfl. Gemische, doch gelang es bisher nicht, aus ihnen krystallinische Verbb. zu gewinnen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1104—5. 2/2. Moskau. Landw. Inst.)

LUTZ.

Emil Fischer, *Über β -Quecksilberdipropionsäure*. Zur Herst. des Äthylesters der S. löst man β -Jodpropionsäureäthylester im doppelten Volumen reinen, über Na getrockneten Ä. und trägt unter Kühlung mit Eisochsals Natriumamalgam von 0,5% (1,1 Mol. Na) unter Schütteln ein. Das neben NaJ entstehende gelbliche, sehr unangenehm riechende Öl wird von k. Alkalien leicht verseift zur β -Quecksilberdipropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Hg} = \text{Hg}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$. Farb- und geruchlos, nach v. MERING sehr wenig giftige Prismen (aus h. W.), F. 147—148° (korr. 148,5 bis 149,5°) unter Graufärbung; ll. in w. A., all. in h. Essigester und Aceton, w. in Ä. und Chlf., l. in h. W.; wird von Halogen und starken Säuren rasch zers.; die w. alkoh. Lsg. entfärbt Jod und gibt damit HgJ_2 ; ll. in sd. HBr (D. 1,51); beim Abkühlen entsteht Bromquecksilberpropionsäure (?); beim längeren Erhitzen mit HBr entsteht Quecksilbersals; die wss. Lsg. der S. gibt mit Jod in KJ in der Wärme einen dunklen, krystallinischen, perjodidartigen Nd. Die Lsg. des Na-Salzes

gibt mit CuSO_4 einen blaßblauen, mit Pb-Salzen einen weißen Nd. — $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Ag}_3$; farblos, amorpher Nd. — Wird die Lsg. der S. in der 10fachen Menge W. auf 100° erhitzt, so entstehen Propionsäure u. eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Hg} = \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} (?)$

(Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid?), schwerer, farblos, krystallinischer Körper, färbt sich gegen 190° grau und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Ausscheidung von Hg; swl. in W. und den gewöhnlichen organischen Solvensien, ll. in Alkalien und beim Erwärmen in verd. Mineralsäuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 386—89. 9/2. [23/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

D. Holde und F. Schwarz, *Entgegnung auf die Mitteilung von R. Cohn: Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums*. Vf. erinnern daran, daß sie schon früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 1) die Unrichtigkeit von Verss. COHNs über die Verseifbarkeit von Bienenwachs dargetan haben, und zeigen, daß auch den neuen Verss. COHNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3781; C. 1906. I. 21) keine Bedeutung beizumessen ist. Beim Zurücktitrieren einer Lsg. von 0,5—1 g Palmitinsäure in 20 ccm wss. $\frac{1}{2}$ -n. Lauge mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl und Phenolphthalein bis zur Bläufärbung wurden statt 100% in 21 Verss. 42,8—92,6, nur einmal auch 101,5% Palmitinsäure gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 88—92. 26/1. 1907. [15/12. 1906.] Groß-Lichterfelde-West. K. Materialprüfungsamt.) LEHMACH.

Emil Fischer, *Über die Bezeichnung von optischen Antipoden durch die Buchstaben d und l*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen ROSANOFFs über den gleichen Gegenstand (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 114; C. 1906. I. 1003). Die Klassifikation der Zucker und aller damit zusammenhängenden Substanzen ist durch die vom Vf. aufgestellten Konfigurationsformeln gegeben, die Verwendung der Buchstaben d und l aber ist lediglich eine Frage der Nomenklatur. Vf. hat selbst den ersten Vorschlag zur Benutzung rationeller Namen gemacht und erkennt die Vorzüge der Ausdrücke von LESPIEAU: Hexanpentol-2456,3-al und MAQUENNE: Hexanpentolal $\frac{245}{3}$ an. Er hat sich aber überzeugen lassen müssen, daß der

Mehrzahl der Fachgenossen noch immer die empirischen Namen sympathischer sind, bei deren Verwendung dann auch die Unterscheidung der optischen Antipoden durch besondere Zeichen notwendig ist. Welche Zuckerform man als d-, und welche man als l-Form bezeichnen will, ist vielfach Geschmackssache. Vf. hatte den Buchstaben d für die natürliche Glucose und Galaktose gewählt, sich dann aber bemüht, für die übrigen Glieder der Zuckergruppe die Wahl der Buchstaben d oder l ihren Beziehungen zu diesen Hexosen oder deren Antipoden möglichst anzupassen. Will man die Nomenklatur des Vfs. verstehen, so darf man aber auch die historische Folge der einschlägigen Unters. nicht außer acht lassen, die oft die Zuordnung eines Körpers zur d- oder l-Klasse bedingte.

Der Vorschlag von ROSANOFF, die beiden optisch-aktiven Glycerinaldehyde zur Grundlage der Einteilung zu nehmen, ist verfehlt, weil er einer willkürlichen Auswahl zu Liebe längst eingebürgerte Namen verdrängen will. Richtig aber ist, daß die Verwendung der gleichen Buchstaben d und l sowohl für die gemeinsame Konfiguration, als auch für das Drehungsvermögen zu Mißverständnissen Anlaß gibt. Nur sollten nicht δ und λ für die Markierung der Konfiguration eingesetzt werden, weil die kleinen griechischen Buchstaben bereits zur Unterscheidung von anderen Isomeren benutzt werden, sondern besser d' und l'. Wo die Zeichen für Drehungsvermögen und Konfiguration zusammenfallen, ist das Strichein überflüssig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 102—6. 26/1. 1907. [15/12. 1906.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) LEHMACH.

H. Wichelhaus u. W. Vieweg, *Zur Kenntnis der Cellulose*. Die Vff. suchten Einblick in die Natur des *Mercerisierens der Baumwolle* zu gewinnen. Sie bemühten sich, Metallverb. mit Hilfe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{OH})_2$ zu erhalten. Es wurden von Cellulose (in Form von Watte) aufgenommen: 3,82% $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus $\frac{1}{5}$ -n. Barytlsg. bei 0° und 2,18% $\text{Sr}(\text{OH})_2$ aus $\frac{1}{10}$ -n. Strontianlsg. bei 0°; stöchiometrische Verhältnisse sind daraus nicht abzuleiten. Die Einw. der Alkalien auf Cellulose bleibt also die auffallendste, und es wird die Ansicht vertreten, daß die pflanzliche Faser bei der Behandlung mit Alkalien nur eine Oberhaut, die Cuticula, verliere. — In chemischer Beziehung zahlenmäßig bestimmbare Unterschiede zwischen natürlicher und mercerisierter Cellulose treten bei der *Esterbildung mit Salpetersäure und Benzoesäure* hervor. Die Nitrate aus mercerisierter Cellulose (Verbandwatte, Baumwolle u. gebleichtes Flachsgarn) enthalten bedeutend mehr in Alkohollösl. l. Prodd. als die gleichen N-Gehalt zeigenden Nitrate aus natürlicher Cellulose, und die mercerisierten Cellulosen nehmen bei Behandlung mit Benzoylchlorid und NaOH größere Mengen des Benzoesäurerestes auf als die natürlichen. Daher scheint das Vff. die Annahme berechtigt, daß die Veränderung, welche Cellulose durch Behandlung mit NaOH und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 441—43. 9/2. 1907. [10/12.* 1906].) BLOCH.

H. von Wartenberg, *Über das Cyan-, Cyanwasserstoff- u. Acetylgleichgewicht*. I. Das Cyangleichgewicht. Das neue NERNSTsche Wärmetheorem (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. I; C. 1906. II. 397) erlaubt, dieses Gleichgewicht zu berechnen, wenn die *chemische Konstante des Cyans* bekannt ist. Diese wird aus den kritischen Daten und Dampfdrucken nach der Formel: $C = 1,1a$ (worin a die Konstante der VAN DER WAALSschen Dampfdruckformel) zu 3,4 berechnet. Dann ergibt die NERNSTsche Theorie: $\log [N_2]/[Cy_2] = 15530/T - 0,001 T - 0,8$. Danach folgt für 1 Atm. N_2 u. 3500° eine Gleichgewichtskonzentration von 44% Cy. Damit steht im Widerspruch, daß weder WALLIS (LIEBIGS Ann. 345. 353; C. 1906. I. 1781), noch Vf. selbst beim Passieren von Stickstoff über einen Lichtbogen in dem resultierenden Gas Cyan nachweisen konnten. — Daß trotzdem Cyan im Lichtbogen besteht, aber offenbar (vielleicht infolge des katalytischen Einflusses der gleichzeitig am Bogen entstehenden gelben Flamme) rasch wieder zerfällt, zeigen Vers., bei welchen das Bild eines in N-Atmosphäre brennenden Lichtbogens, auf den Spalt eines Spektroskops projiziert, ein intensives Cyanspektrum zeigte.

II. Das Cyanwasserstoffgleichgewicht. An einem Kohlenstab, der durch Wechselstrom zum starken Glühen erhitzt war, und dessen Temperatur mit Hilfe des Wannerpyrometers gemessen wurde, wurde ein Gemisch von gleichen Teilen N_2 und H_2 vorbeigeleitet. In den abströmenden Gasen wurde HCN durch Absorption mit KOH und Titration mit AgNO_3 bestimmt. Der HCN-Gehalt stieg mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, und die aus den entsprechenden Kurven für die Strömungsgeschwindigkeit Null abgeleiteten Werte x für diesen Gehalt sind in der folgenden Tabelle angeführt. Daß diese Werte dem Gleichgewicht für die Temperatur der Kohle entsprechen, wird dadurch gezeigt, daß die aus je 2 Werten nach der VAN'T HOFFschen Reaktionsisochore berechneten Werte für die Wärmetönung q der Rk. untereinander und mit dem experimentellen Wert für q (59700 cal.) übereinstimmen.

T absol.	$x\%$ HCN	q
2148	4,7	} 62600 cal.
2025	3,1	
1908	1,95	} 60300 cal.

Die Gleichgewichtswerte x stimmen mit denen, die sich nach dem NERNSTschen

Wärmethorem voraussehen lassen, gut überein, wenn man annimmt, daß die *chemische Konstante des HCN* (zur genauen Berechnung fehlen die kritischen Daten) sehr hoch, etwa 4,43 ist. Aus den Vers. von WALLIS, der einen Lichtbogen in $N_2 + H_2$ brennen ließ, berechnet sich, auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert, eine Ausbeute von ca. 40% HCN, was nach den Vers. des Vfs. dem Gleichgewicht bei ca. 3500° abs., also der Temperatur unmittelbar am Lichtbogen entsprechen würde. Da WALLIS die Ausbeute unabhängig vom Wattverbrauch fand, scheint hier selbst bei so hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit noch klein zu sein. — Für die technisch wichtige Rk.: $C + NH_3 = HCN + H_2$ läßt das NERNSTsche Theorem, wenn die chemischen Konstanten $OKCN = 4,43$ und (nach BRILL, Ann. der Physik [4] 21. 179; C. 1906. II. 1706) $C_{NH_3} = 3,31$ eingesetzt werden, voraussehen, daß bei ca. 1300° absol. die Rk. fast vollständig von links nach rechts verläuft, was qualitative Vers. BERGMANNs (Journ. f. Gasbeleuchtung 1896. 117) bestätigen.

III. Das Acetylgleichgewicht. Analog wie bei den obigen Vers. wird Wasserstoff an dem glühenden Kohlenstab vorbeigeleitet und das gebildete C_2H_2 durch Absorption in ammoniakalischer $CuCl_2$ -Lsg. bestimmt. Da mit dem verfügbaren Strom nur Temperaturen bis ca. 1800° erhalten werden konnten, waren die C_2H_2 -Mengen sehr klein, und die Vers. können nur zur Orientierung über die Größenordnung der Gleichgewichtskonzentration dienen. Gefunden wird x 0,13% bei 2097° abs. Das NERNSTsche Wärmethorem (die *chemische Konstante für Acetylen* wird 3,2 berechnet) verlangt, daß: $\log [H_2]/[C_2H_2] = 11000/T - 0,001 T - 1$. Der daraus berechnete Wert stimmt mit dem gefundenen in der Größenordnung überein.

Durch Subtraktion der Formeln für die B. von C_2H_2 u. für die B. von $2HCN$ ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung für die Rk.: $C_2H_2 + N_2 = 2HCN$; danach muß bei hohen Temperaturen HCN in beträchtlicher Menge entstehen. Das dies wirklich der Fall ist, zeigen Vers. HOYERMANNS (Chem.-Ztg. 26. 70; C. 1902. I. 525) und des Vfs.

Die NERNSTsche Theorie erscheint durch die Vers. überall bestätigt. Allerdings soll man sich für Rkk. bei hohen Temperaturen nicht der einfachen Näherungsformeln bedienen, sondern der vollständigeren Formeln, die den Gang der Molekularwärmen berücksichtigen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 299–315. 15/2. 1907. [2/12. 1906.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BRILL.

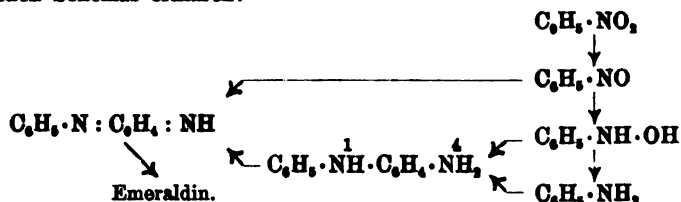
E. Knoevenagel, *Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des o-Nitrotoluols*. Gleiche Erscheinungen wie OSTROMISLENSKY (S. 334) hat Vf. beobachtet, nachdem er durch eine Privatmitteilung schon 1903 erfahren hatte, daß SCHMIDT und BERNDT im Laboratorium des Fabrik Griesheim-Elektron die zwei Modifikationen des *o-Nitrotoluols* erhalten hatten, doch wurden deren Beobachtungen bisher nicht publiziert. Danach kann die Umwandlung der α -Modifikation (F. — 8,95°) in die β -Modifikation (F. — 3,6°) außer durch starkes plötzliches Unterkühlen auch durch Schütteln mit H_2SO_4 u. etwas HNO_3 erfolgen. Ebenso können nach OSTROMISLENSKY auch durch Überhitzen u. rasche Abkühlung der Dämpfe des gewöhnlichen bei — 9° schmelzenden *o-Nitrotoluols* in diesem Keime der β -Modifikation gebildet werden, wonach es dann in der β -Modifikation (F. — 3,6°) erstarrt. Die β -Modifikation ist im festen Zustande die stabilere. Läßt man die z. B. durch Abkühlen mit fl. Luft erhaltene β -Modifikation einige Zeit in diesem Kältebad stehen, bis alles in die β -Form umgewandelt ist, so erhält man ein Präparat, das man schmelzen und fl. aufbewahren kann, ohne daß es sich verändert; es erstarrt vielmehr dann auch ohne starke Unterkühlung, also z. B. in einem Eis-Kochsalzbad immer in der β -Form.

Die Erscheinungen sprechen dafür, daß auch im fl. Zustande zwei Modifikationen

des *o*-Nitrotoluols bestehen, also für eine chemische Isomerie. Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften im fl. Zustande konnten allerdings bisher noch nicht festgestellt werden. Offenbar liegt hier *Motoisomerie* (cf. die Theorie des Vf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2809; C. 1903. II. 112) vor. Bei dieser äußerst feinen Art von Isomerie läßt sich leicht erklären, daß die isomeren Formen meßbare Unterschiede nur für Energieinhalt u. F. zeigen. Daß sich vielleicht für die innere Reibung bei weiteren Unters. Verschiedenheiten ergeben werden, dafür sprechen Beobachtungen MÜHLENBEINs (Diss. Cöthen 1901). Dieser hat für Nitrobenzol Verschiedenheiten gefunden, aus denen Vf. schließt, daß auch Nitrobenzol *Motoisomerie* zeigen dürfte. In Erweiterung seiner früheren Theorie nimmt Vf. demnach an, daß unter Umständen auch *Monoderivate der Benzolreihe* *Motoisomerie* aufweisen können.

Ähnlich wie *o*-Nitrobenzol verhält sich *o*-Toluidin, für das Vf. in Übereinstimmung mit OSTROMISLENSKY aus der α -Modifikation, F. -21° , durch Überhitzen kleiner Proben u. rasches Abkühlen im Kohlensäure-Ätherbad eine β -Modifikation, F. $-15,5^\circ$, erhalten. Auch *o*-Chloranilin zeigt zwei Modifikationen (α -Form, F. -14° ; β -Form, F. ca. $-3,5^\circ$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 508—17. 9/2. [29/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) BRILL.

W. Mover, *Über Emeraldin*. Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol mit 50%ig. NaHSO_4 -Lsg. oder Kieselfluorwasserstoffsäure (D. 1,3) als Kathodenelektrolyt entsteht unter bestimmten Bedingungen ein voluminöser, amorph, grüner Nd., den Vf. als *Emeraldin* identifizierte. Die B. erfolgt durch Polymerisation von Phenylchinondiimid und läßt sich durch folgende Erweiterung des HABERSchen Schemas erklären:

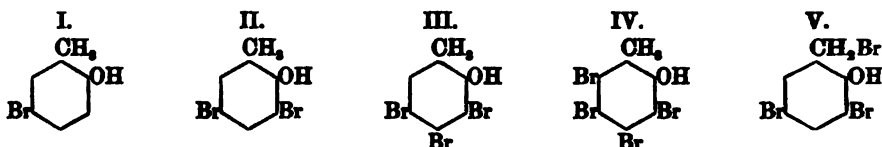


Die B. des *Phenylchinondiimids* erfolgt durch Einw. von Nitrosobenzol auf *p*-Aminodiphenylamin; letzteres ist mittels FeCl_3 in der Elektrodenflüssigkeit nachzuweisen und aus *Phenylhydroxylamin* und Anilin entstanden. — Diese Interpretierung erklärt auch die B. eines grünen Nd. bei der elektrolytischen Reduktion von *p*-Nitrosodiphenylamin (ELBS, FRANK, Dissert. Gießen, 1903). — Auch aus *Phenylhydroxylamin* allein entsteht Emeraldin beim Schütteln mit 50%ig. NaHSO_4 -Lsg. oder verd. H_2SO_4 .

Zur Darst. größerer Mengen von Emeraldin geht man von *p*-Aminodiphenylamin aus, das sowohl als Base in äth. Lsg. mit PbO , oder in Form der Salse durch gelind wirkende Oxydationsmittel in Phenylchinondiimid übergeht; durch Einw. von verd. SS. auf Phenylchinondiimid entsteht Emeraldin. Die Base bildet ein blaues Pulver, das Kupferglanz annehmen kann, manchmal auch ein rötlichbraunes, amorphes Pulver. Charakteristisch ist das Verhalten gegen konz. H_2SO_4 , die Emeraldin mit roter bis rotvioletter Farbe löst; beim Eingießen der Lsg. in W. fallen amorphe, grüne Flocken aus; bei vorsichtigem Verdünnen wird die rote Lsg. allmählich violett, blau, blaugrün, schließlich grün. Organ. Lösungsmittel lösen mit verschiedener Farbe: In Lg. ist die Base wl. mit roter Farbe; rot oder rotviolett l. in Bal., Toluol u. Xylol, violett in Aceton, Ä., Chlf., blau in Phenol, CH_3OH , A., Amylalkohol, Anilin, grün in Eg. unter Salzbildung. Gibt

sind mit den l. c. beschriebenen Prodd. völlig identisch. — Auf analoge Weise entsteht aus 2,3'-Dimethyl-4'-aminoazobenzol die 2,3'-Dimethylazobenzol-4'-hydrazinsulfosäure, $C_{11}H_{12}N_4SO_3$, von dunkelkirschroter Farbe. In ihren Eigenschaften gleicht diese Sulfosäure den l. c. beschriebenen, indessen erfolgt hier die Reduktion der ammoniakalischen Silberlag. nicht unter Spiegelbildung oder wenigstens nicht so leicht, wie bei den anderen beiden Sulfosäuren. Das 2,3'-dimethylazobenzol-4'-diazosulfosäure Kalium (stabiles K-Salz), $C_7H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$ bildet eine wollige, orangefarbene, mikrokristallinische M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 206—12. 26/1. [Dez. 1906.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* (20. Mitteilung.) *Über die Einwirkung von Brom auf o-Kresol.* (Mitbearbeitet von A. Hedenström.) (Fortsetzung von C. 1906. II. 1253.) Durch direktes Bromieren von o-Kresol lassen sich Mono-, Di-, Tri- und Tetrabrom-o-kresol darstellen, denen die Vff. die Formeln I. bis IV. zuerteilen (Formel III. ist noch nicht sicher bewiesen). Wirkt Brom bei höherer Temperatur ein, so findet Substitution in der Seitenkette statt, und man

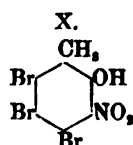
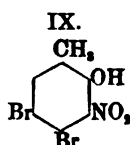
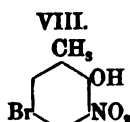
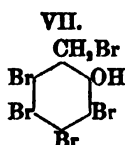
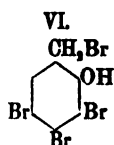


erhält die Pseudobromide V.—VII. Aus den gebromten o-Kresolen lassen sich die normalen *Ketobromide* erhalten, und zwar entsteht aus dem Mono- und Dibromderivat dieselbe Verb. Es existieren also drei Ketobromide, die den drei Pseudobromiden V.—VII. isomer sind. Dieselben sollen an anderer Stelle beschrieben werden. Bei der Einw. von salpetriger S. auf die Brom-o-kresole wird ein Brom oder ein Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt. Mono- und Dibrom-o-kresol liefern dasselbe Nitrobromkresol. Die Pseudobromide reagieren im wesentlichen normal. Aus dem Tetrabrompseudobromid läßt sich anscheinend ein Methylenchinon darstellen. Mit Essigsäureanhydrid liefern die Pseudobromide die normalen Acetylverb., mit Eg. und Natriumacetat dagegen anscheinend chinoiden Verb.

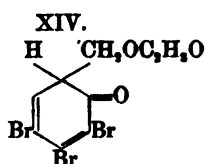
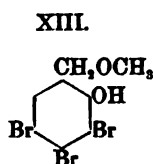
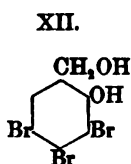
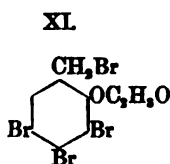
Experimenteller Teil. Die Substitutionsprodd. entstehen am besten in Chlf. oder CCl_4 mit der berechneten Menge Brom bei Ggw. von Eisen. *Monobrom-o-kresol* (I.). Farblose Nadeln aus PAe. F. 64° , all. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in h. Sodalg.; krystallisiert beim Erkalten wieder aus. — *Acetylverb.*, ölig. — *Dibrom-o-kresol* (II.). Nadeln. F. 57° , all. in den organischen Lösungsmitteln außer PAe. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Nadeln. F. 62° , ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer W. — *Tribrom-o-kresol*, $C_7H_5Br_3O$ (III.). Nadeln aus PAe. F. 79° , all. in A., Ä., Eg., Bzl. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid u. Natriumacetat dargestellt. Nadeln aus verd. Eg. F. $72-73^\circ$, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer W. — *Tetrabrom-o-kresol*, $C_7H_3Br_4O$ (IV.). Nadeln aus Bsm. + Bzl. oder aus Eg. F. 205° , ll. in A., all. in A., Eg., Bzl., wl. in Bsm. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Nadeln aus verd. A. F. 154° , ll. in A. und Eg.

3,5-Nitrobrom-o-kresol, $C_7H_5BrNO_2$ (VIII.). Aus Mono- oder Dibrom-o-kresol in 10 Tln. Eg. beim Stehen mit überschüssigem Natriumnitrit. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 88° , ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *3,4,5-Nitrodibrom-o-kresol*, $C_7H_3Br_2NO_2$ (IX.). Analog aus Tribrom-o-kresol. Gelbe Nadeln aus Bzl. + Bsm. F. 141° unter Zers., ll. in den organischen Lösungsmitteln außer

Bzn. — 3,4,5,6-Nitrotribrom-o-kresol, $C_6H_2Br_3NO_2$ (X). Analog aus Tetrabrom-o-kresol. Gelbe, monokline Säulen aus Bzl. und Bzn. F. 156° unter Zers., zll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.



Das *Dibrom-o-kresolpseudobromid*, $C_6H_3Br_2O$ (V.) von AUWERS und BÜTTNER entsteht auch aus Mono- oder Dibrom-o-kresol mit Brom bei 170°. Nadeln. F. 116 bis 118°. — *Tribrom-o-kresolpseudobromid*, $C_6H_2Br_3O$ (VI.) aus Tribrom-o-kresol mit der berechneten Menge Brom unter Druck im Wasserbade. Nadeln oder Säulen von monoklinem Habitus aus Bzn. + Bzl. F. 134°, ll. in Eg. und Bzl., wl. in Bzn. Liefert bei der Reduktion mit Zn und Eg. + HBr Tribrom-o-kresol zurück. — *Acetylverb.*, $C_6H_2Br_3O_2$ (XI). Mit Essigsäureanhydrid beim Kochen oder mit H_2SO_4 . Nadeln aus Bzn. F. 137°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl. — *Tribrom-o-oxybensylalkohol*, $C_6H_2Br_3O_2$ (XII). Aus Tribrompseudobromid mit einem Gemisch von 3 Tln. Aceton u. 1 Tl. W. beim Kochen. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 141°, ll. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. — *Diäcetylverb.*, $C_{11}H_2Br_3O_4$. Mit Anhydrid und Natriumacetat Nadeln aus Bzn. F. 92°, ll. in Eg., A., Bzl., zwl. in Bzn. Entsteht auch aus dem Pseudo-



bromid. — *Tribrom-o-oxybensylmethyläther*, $C_6H_2Br_3O_2$ (XIII). Beim Kochen des Tribrompseudobromids mit 5 Tln. Methylalkohol. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 81–82°, ll. in A., Eg. und Bzl. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid u. Natriumacetat. Nadeln aus verd. A. F. 90–91°, ll. in A. u. Eg. — *Acetylverb.* $C_6H_2Br_3O_2$ (XIV.). Aus dem Tribrompseudobromid beim kurzen Kochen mit 5 Tln. Eg. und Natriumacetat. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 130–131°, ll. in Eg., A., Bzl., wl. in Bzn. L. in Alkali unter B. von Tribromoxybensylalkohol. Liefert mit Anhydrid u. Acetat die Diäcetylverb. des Alkohols (s. oben). — *Tetrabrom-o-kresolpseudobromid*, $C_6H_2Br_4O$ (VII.). Aus Tetrabrom-o-kresol mit Brom im Rohr bei 100°. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 156°, ll. in Ä., Bzl., zwl. in Eg., wl. in Bzn. — *Acetylverb.*, $C_6H_2Br_4O_2$ (Konst. analog XI.). Durch Kochen mit Anhydrid oder mit Anhydrid und H_2SO_4 . Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 156°, zll. in Eg., A., Bzl., wl. in Bzn. — *Tetrabrom-o-oxybensylalkohol*, $C_6H_2Br_4O_2$ (Konst. analog XII.). Darst. wie bei der entsprechenden Tribromverb. Nadeln aus Bzl. F. 158° unter Zers., ll. in A., Eg., Aceton, zwl. in Bzl. — *Diäcetylverb.*, $C_{11}H_2Br_4O_4$. Mit Anhydrid u. Natriumacetat. Nadeln aus Bzn. F. 138–139°, ll. in Eg., A., Bzl., zwl. in Bzn. Entsteht auch aus dem Pseudobromid. — *Tetrabrom-o-oxybensylmethyläther*, $C_6H_2Br_4O_2$ (Konst. analog XIII.). Aus dem Tetrabrompseudobromid beim Kochen mit Methylalkohol. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 94–95°, ll. in A., Eg., Bzl., zwl. in Bzn. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und Acetat. Nadeln aus verd. Eg. F. 98–99°, l. in A., Eg., Bzl. — *Acetylverb.*, $C_6H_2Br_4O_2$ (Konst. analog XIV.). Aus dem Tetrabrompseudobromid beim Kochen mit Eg. u. Natriumacetat. Farblose Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 133°, ll. in A., Eg., Bzl., zwl. in Bzn. L. in Alkali unter B. von Tetrabrom-

o-oxybenzylalkohol. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Diacetylverb. dieses A. (LIEBIGS Ann. 350. 269—87. 31/12. [7/8.] 1906. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)
POSSNER.

J. Bishop Tingle und L. F. Williams, *Acyl-derivate des o- und p-Aminophenols*. o- und p-Acetylaminophenol entsteht nach MORSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 232) aus den entsprechenden Nitrophenolen bei der Reduktion mit Zinn u. Eg. ZINCKE u. HEBERBRAND (LIEBIGS Ann. 226. 69) konnten die Verb. auf diese Weise nicht erhalten. Nach einer privaten Mitteilung von MORSE an die Autoren ist dieses negative Resultat auf die Konzentration der Essigsäure zurückzuführen. Nach Vers. der Verf. entsteht tatsächlich jedes der Monoacetylphenole in einer Ausbeute von 50%, der Theorie, wenn 100%ige Essigsäure (dargestellt durch Zusatz der entsprechenden Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids zu bestem Eg.) verwendet, und der Zutritt von Feuchtigkeit verhindert wird.

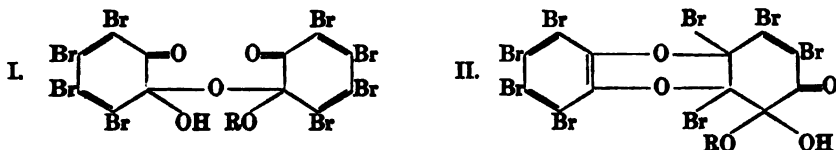
Acetyl-o-aminophenol (F. 201°) geht beim Eindampfen mit überschüssiger konz. HCl in o-Aminophenolhydrochlorid über. Bei Einw. von C_6H_5COCl nach SCHOTTKY-BAUMANN wird sowohl Acetyl, als auch H durch Benzoylgruppen ersetzt, und es entsteht *Dibenzoyl-o-aminophenol*, $C_6H_5COO^1C_6H_4^2NHCOC_6H_5$, weiße Nadeln (aus A.), F. 180°. Wird eine wss. Lsg. von o-Aminophenolhydrochlorid in einer CO_2 -Atmosphäre allmählich mit einer Lsg. von p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. und kleinen Mengen 20%ig. KOH vermischt, so werden 2 Nitrobenzoylderivate gebildet, die durch Aceton getrennt werden können. *p-Nitrobenzoyl-o-aminophenol*, $H^1OC_6H_4^2NH^4COC_6H_4^3NO_2$, kleine gelbe Krystalle (aus A.), F. 220°, unl. in Aceton. *Di-p-nitrobenzoyl-o-aminophenol*, $O_2^1NC_6H_4^1CO^1OC_6H_4^2NH^4COC_6H_4^3NO_2$, schwach graue, federige Krystalle (aus Nitrobzl.), F. 219°, unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Analog wurden dargestellt: *m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol*, $H^1OC_6H_4^2NH^4COC_6H_4^3NO_2$, kleine gelbe Krystalle (aus Aceton), F. 206°, ll. in h. Aceton, unl. in Bzl. *Di-m-nitrobenzoyl-o-aminophenol*, $O_2^1NC_6H_4^1CO^1OC_6H_4^2NH^4COC_6H_4^3NO_2$, hellgelbe, schuppige Platten (aus A.), F. 188°, l. in Bzl. — Aus Benzolsulfochlorid, o-Aminophenolhydrochlorid u. 10%iger KOH erhielten Vff. in einem Falle *Phenylsulfo-o-aminophenol*, $H^1OC_6H_4^2NH^4SO_2C_6H_5$, kleine Nadeln (aus Bzl. oder Ä.), F. 141°. Bei Wiederholung des Vers. wurde unter soweit als möglich gleichen Bedingungen nur *Di-phenylsulfo-o-aminophenol*, $C_6H_5SO_2^1OC_6H_4^2NH^4SO_2C_6H_5$, erhalten. Schwach röhliche, säulenförmige Krystalle (aus A.), F. 134°. GEORGESCO (Bulet. Societ. de Stiinta din Bucuresti 8. 668. C. 1900. I. 543) hat aus Benzolsulfochlorid u. o-Aminophenol nur Diphenylsulfo-o-aminophenol erhalten, dessen F. zu 81—83° angegeben wird. Es gelang den Vff. nicht, eine Verb. von diesem F. darzustellen.

Acetyl-p-aminophenol (F. 166°, die Angabe F. 179° von MORSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 232, beruht auf einem Druckfehler) geht, wie die o-Verb., beim Eindampfen mit konz. HCl in p-Aminophenolhydrochlorid über. Bei Einw. von Acetylchlorid entsteht das von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1529) beschriebene *Diacetyl-derivat*, $CH_3CO^1OC_6H_4^2NHCOC_6H_5$ (F. 150°). Benzoylchlorid gibt unter den gleichen Bedingungen, wie bei der o-Verb. *N-Acetyl-O-benzoyl-p-aminophenol*, $C_6H_5CO^1OC_6H_4^2NHCOC_6H_5$, federige Krystalle (aus A.), F. 166,5°. Die Acetylgruppe wird also nicht durch Benzoyl ersetzt. Der Unterschied im Verhalten der o- und p-Verb. gegen C_6H_5COCl ist auffallend. — *Benzoyl-p-aminophenol* (vgl. SMITH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 4042) hat F. 227,5°. — Aus p-Nitrobenzoylchlorid und p-Aminophenolhydrochlorid entsteht, analog wie bei der o-Verb., *p-Nitrobenzoyl-p-aminophenol*, kleine orangefarbene, monokline Krystalle (aus A.), F. 258°, und *Di-p-benzoyl-p-aminophenol*, $O_2^1NC_6H_4^1CO^1OC_6H_4^2NH^4COC_6H_4^3NO_2$, hellgelbe mkr. Krystalle (aus Nitrobzl.), F. 264°. Mit m-Nitrobenzoylchlorid werden gleichfalls 2 Verb. erhalten: *m-Nitrobenzoyl-p-aminophenol*, $H^1OC_6H_4^2NH^4COC_6H_4^3NO_2$, schlanka, hell-

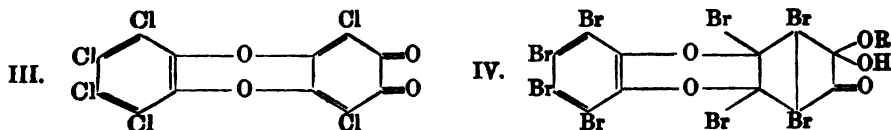
gelbe Nadeln (aus Aceton), F. 215—216°, *Di-m-nitrobenzoyl-p-aminophenol*, $O_2^2NC_6H_4COOC_6H_4NHCOOC_6H_4NO_2$, hellgraues Pulver (aus Nitrobzl.), F. 264—265°. — Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid konnte nur *Phenylsulfon-p-aminophenol*, $H^4OC_6H_4NHSO_2C_6H_5$, erhalten werden. Schlanke, schwach gefärbte Nadeln (aus Bzl.), F. 156,5°. Nach GEORGESCU (l. c.) entsteht eine Monoacylverb., F. 125—126°, und eine Diacylverb., F. 150—152°.

Verss. sur Darst. von Triacylderivaten des o- und p-Aminophenols verliefen negativ. (Amer. Chem. Journ. 37. 51—71. Jan. 1907. [Juni 1906]. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

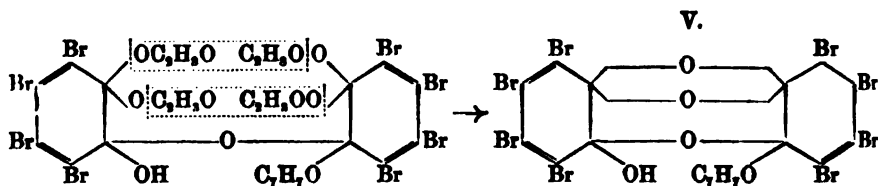
C. Loring Jackson und R. D. Mc. Laurin, *Über die Konstitution der α - und β -Additionsprodukte von Alkoholen und Tetrabrom-o-benzochinon*. JACKSON u. PORTER (Amer. Chem. Journ. 31. 89; C. 1904. I. 801) haben zwei Reihen von Additionsprodukten des Tetrabrom-o-chinons mit Alkoholen von der allgemeinen Formel $(C_6Br_4O)_2 \cdot ROH$ beschrieben. Die erste (α -Reihe) entsteht durch die direkte Einw. von Alkoholen auf das Chinon in der Kälte. Die Glieder dieser Reihe sind dadurch charakterisiert, daß sie in Nadeln krystallisieren, beim Schmelzen infolge der B. von Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther rot werden u. beim Kochen mit verd. NaOH in die entsprechenden Glieder der β -Reihe übergehen. Die letzteren krystallisieren in rhombischen Platten, bleiben beim Schmelzen farblos und sind sehr beständig. Als mögliche Formeln für die Glieder der α -Reihe waren von JACKSON u. PORTER die Formeln I. und II. in Betracht gezogen worden. Welche von beiden Formeln die richtige ist, ist unentschieden geblieben.



Da nach Unters. der Vff. Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther bei Einw. von wss. NaOH in Hexachlordioxybrenzcatechinäther und Natriumchloranilat übergeht, Chloranilsäure aber eine symmetrische Struktur besitzt, so muß auch die Formel des Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäthers (u. des sich vollkommen analog verhaltenden Hexabromäthers) symmetrisch sein (III.). Ein symmetrisch konstituierter Hexabromäther kann aber aus einer Verb. von der Formel II. nicht entstehen. Die einzige von der Formel II. abgeleitete Formel, bei der ein symmetrischer Hexabromäther entstehen könnte, wäre die Formel IV. Diese erscheint aber schon des-



halb als unwahrscheinlich, weil sie mit der KEKULÉschen Benzoltheorie nicht im Einklang steht. Dagegen lassen sich alle Umsetzungen dieser Verbb. bei Annahme der Formel I. erklären. Einen Beweis für die Richtigkeit der letzteren erblicken Vff. darin, daß es ihnen bei dem Benzylalkoholadditionsprod. gelang, die α -Verb. durch Einw. von Essigsäureanhydrid in die β -Verb. überzuführen. Die Umwandlung entspricht dem Schema:



Den Verbb. der β -Reihe wären demnach der Formel V. entsprechende Konstitutionsformeln zuzuerteilen. Entsprechend den Formeln I. u. V. wäre bei dem Methylverbb. der α -Körper *Octobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1-monooxyd*, der β -Körper *Octobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1,2,2-trioxyd* zu benennen.

Da die symm. Struktur des Hexabrom-o-chinobrenscatechinäthers erwiesen worden ist, müssen auch das von JACKSON u. SHAFFER (Amer. Chem. Journ. 34. 460; C. 1906. I. 31) dargestellte Additionsprod. $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_4O_2 \cdot (CH_3OH)_2$ u. der Heptabromhemikäther von JACKSON u. RUSSE (Amer. Chem. Journ. 35. 156; C. 1906. I. 1009) symm. konstituiert sein.

Experimentelles. *Chloranilsäure*, $C_6Cl_4(OH)_2O_2 \cdot 2H_2O$, wurde aus Chloranil dargestellt und bei Einw. von NaOH auf Tetrachlor-o-chinon erhalten. Rötlich-braune, hexagonale Platten (aus W.) sublimieren in offenen Röhren, ohne zu schmelzen, die wss. Leg. ist charakterisch purpurrot gefärbt. K-Salz, $C_6Cl_4(OK)_2O_2 \cdot H_2O$, purpurrote Nadeln. Na-Salz, $C_6Cl_4(ONa)_2O_2 \cdot 3H_2O$, dunkelrote Nadeln. Ba-Salz, $C_6Cl_4O_2BaO_2 \cdot 3H_2O$, rehbraune Krystalle. — Bei Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat auf eine Leg. des α -Additionsprod. von Tetrabrom-o-chinon und Methylalkohol (*Octobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1-monooxyd*) wurde in quantitativer Ausbeute das β -Prod. (*Octobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1,2,2-trioxyd*, $(C_6Br_4O_2)_2CH_2OH$, erhalten. Weiße rhombische Platten, F. 261–262°. — Beim Schütteln des α -Methylalkoholadditionsproduktes mit Essigsäureanhydrid und mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine *Verbindung* $(C_6Br_4O_2) \cdot CH_2OH$, die einer neuen Klasse von Verbb. anzugehören scheint. Krusten gelber Platten (aus Bsl. u. Lg.), F. 225°, ll. in A., Ä., Bsl., wl. in Lg., konz. Mineralsäuren wirken nicht ein, NaOH löst, aus der Leg. fällt verd. H_2SO_4 weißen Nd. — Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf das α -Wasseradditionsprod. $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot H_2O$, wurde eine β -Verbindung erhalten, die mit der von JACKSON u. PORTER (l. c.) dargestellten nicht übereinstimmt. Weiße polygonale Platten, F. 240°, ohne Farbänderung. Mineralsäuren wirken nicht ein. (Amer. Chem. Journ. 37. 87–106. Jan. 1907. [8/10. 1906.] Cambridge, Mass., Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Carl Thomae, *Über Keton-Ammoniakverbindungen. Nachtrag zur 1. Mitteilung. Allgemeines und Darstellungsmethoden.* (Vgl. Arch. der Pharm. 243. 291. 294. 393. 395; C. 1906. II. 115. 540. 555.) Der früher betonte Unterschied zwischen Keton- und Aldehydammoniaken betraf bei letzten nur die Prodd. der aliphatischen Reihe, die bekanntlich durch Anlagerung von NH_3 an die Aldehyde entstehen. Zwischen den Ammoniakverbb. aromatischer Aldehyde und den nach der Formel $(R \cdot C \cdot R)_2N$, aus. Ketonammoniaken besteht dagegen keine Verschiedenheit in der Konstitution; sie werden durch Kondensation dreier Mol. Keton, bezw. Aldehyd mit 2 Mol. NH_3 gebildet und sind O-frei. Die neuen Ketonammoniake zerfallen, wie Vf. bereits l. c. angegeben hat, bei der Einw. verd. wss. Säuren in die Komponenten. Außer dieser ist bis jetzt in 2 Fällen, bei Acetophenonammoniak und Methyl-p-tolylketonammoniak, noch eine weitere Spaltung beobachtet worden. Durch Einw. von alkoh. Pikrinsäure verlieren die genannten Verbb. nur 1 Mol. NH_3 unter B. von *Monasoketonammoniaken*. Diese Monasokörper neigen dazu, unter Abgabe von KW-stoff

einen Ringschluß einzugehen und Pyridinderivate zu bilden. Ketone, die in der Kälte nicht mit NH_3 reagieren, vermögen immerhin noch bei der Druckerhitzung Monasoprod. oder Pyridinkörper zu liefern. (Arch. der Pharm. 244. 641—43. 31/12. 1906. Gießen.)
DÜSTERBEHN.

Carl Thomae, *Über Keton-Ammoniakverbindungen. 5. Mitteilung. Die Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon.* Eine Lsg. von Acetophenon in dem doppelten Gewicht alkoh. Ammoniaks wurde bei etwa 20° 4—6 Wochen lang unter öfterem Nachsättigen mit trockenem NH_3 sich selbst überlassen, die Fl. darauf ohne Anwendung von Wärme auf flachen Tellern verdunstet, der Rückstand in Ä. aufgenommen und die Lsg. mit einem geringen Überschuß stark verd. HCl in Ggw. von Eis geschüttelt. Die Ätherschicht enthielt neben unverändertem Acetophenon und geringen Mengen anderer Prodd. salzsaures Acetophenonammoniak, in W. unl., wenig beständige Blättchen, die sich nicht unzers. umkrystallisieren ließen; Ausbeute 6—7 g aus 150 g Acetophenon. Das aus dem Chlorhydrat durch Einw. von KOH in Ggw. von Ä. erhaltene freie *Acetophenonammoniak*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2$, krystallisiert besonders gut aus einem Gemisch von Jodmethyl und Holzgeist in großen monoklinen Säulen und Tafeln, F. 115° , zers. sich bei höherer Temperatur unter Entw. von NH_3 , beständig gegen k. W., spaltet sich aber in Berührung mit schwach salzsaurem W. bereits in der Kälte in seine Komponenten; ist eine tertiäre Base. Nach GEPPERT ist das Acetophenonammoniak kein Hypnotikum. Die Darst. eines Platindoppelsalzes gelang nicht. Bei der Einw. von alkoh. Pikrinsäurelsg. entsteht das Pikrat des Monasoacetophenonammoniaks, gelbe Blättchen, F. $210,5^\circ$. — In der wss. Salzsäureschicht war *Monasoacetophenonammoniak* enthalten, ein in W. unl., sich allmählich zu einer weichen M. verdickendes Öl von der Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$, welches sich als Hauptprod. an Stelle des Acetophenonammoniaks bei 27-stündigem Erhitzen von Acetophenon mit der doppelten Menge alkoh. Ammoniaks im Rohr auf 150 — 160° bildete. Sowohl die freie Base, als auch ihr Goldsalz, gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, konnten nicht gereinigt werden, wohl aber das Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, welches aus A., in dem es im Verhältnis von 1 : 400 l. ist, oder aus Aceton in gelben Blättchen, F. $210,5^\circ$, krystallisierte. Beim Erhitzen liefert das Monasoacetophenonammoniak unter Ringschluß *Triphenylpyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$; vgl. hiersu ENGLER u. HEINE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 638. (Arch. der Pharm. 244. 643—51. 31/12. [17/11.] 1906. Gießen.)
DÜSTERBEHN.

Carl Thomae und Herm. Lehr, *Über Keton-Ammoniakverbindungen. 6. Mitteilung. Die Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-p-tolyketon.* Durch 3 bis 4 Wochen lange Einw. einer gesättigten alkoh. NH_3 -Lsg. auf Methyl-p-tolyketon bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich bei Einhaltung der im vorst. Ref. erwähnten Arbeitsweise neben anderen Prodd. eine geringe Menge (3,13—4,72%) *Methyl-p-tolyketonammoniak*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$. Derbe Krystalle aus absol. A. oder Jodmethyl + Holzgeist, F. 107 — 111° , beständig gegen k. W., wird durch schwach salzsaures W. bereits bei gewöhnlicher Temperatur in seine Komponenten, durch alkoh. Pikrinsäurelsg. in 1 Mol. NH_3 und *Monasomethyl-p-tolyketonammoniak*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$, weißliche, halb feste, in absol. A. ll. M., zerlegt. Das Chlorhydrat des Methyl-p-tolyketonammoniaks bildet ein weißes, aus mkr. quadratischen Blättchen oder derben, würfelförmigen, in k. A. unl. Krystallen bestehendes Pulver, das Platinsalz, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_6$, ein sandiges, gelbes, in W. unl. Pulver vom F. 203 — 204° . Pikrat des Monasomethyl-p-tolyketonammoniaks, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe, derbe Krystalle aus absol. A., F. 211° , swl. in absol. A., beständig gegen k. W.

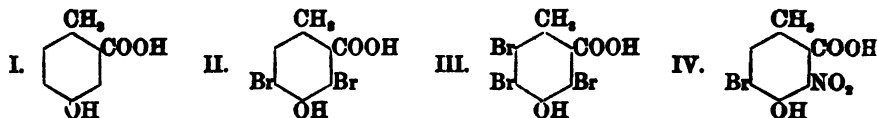
Durch 27-stündiges Erhitzen von Methyl-p-tolyketon mit der doppelten Menge einer gesättigten, absol.-alkoh. NH_3 -Lsg. im Rohr auf 150° entsteht in geringer Aus-

beute *Methylditolylpyridin*, $C_{12}H_{11}N$, weiße, derbe Krystallpolster von strahligem Gefüge aus PAe., F. 97,5°, sd. unzers. Das Chlorhydrat bildet seidenglänzende, in k. A. ll., in Berührung mit W. dissoziierende Nadeln, das Platinsalz ein hellorange-gelbes, aus mkr. derben Säulen bestehendes Krystallpulver, das Goldsals goldgelbe Nadeln, das Pikrat, $C_{12}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, goldgelbe, lichtempfindliche, in Berührung mit W. dissoziierende Nadeln vom F. 211°. (Arch. der Pharm. 244. 653—64. 31/12. [17/11.] 1906. Gießen.) DÜSTERBEHN.

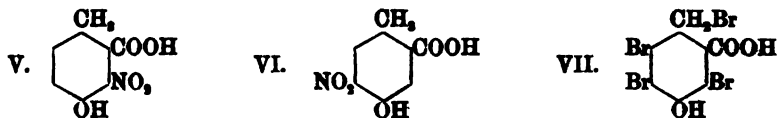
Carl Thomae und Herm. Lehr, *Zur Kenntnis des Methyl-p-tolylketons*. Aus einer zwischen 150 u. 220° sd. Fraktion des Reaktionsprod. aus Toluol, Acetylchlorid u. $AlCl_3$ krystallisierte während einer sehr kalten Nacht einmal das Methyl-p-tolylketon in derben Nadeln vom F. 28° aus. (Arch. der Pharm. 244. 651—52. 31/12. 1906.) DÜSTERBEHN.

Carl Thomae und Herm. Lehr, *Über Keton-Ammoniakverbindungen*. 7. Mitteilung. *Methylpropylketonammoniak*. Methylpropylketon liefert bei 4 Wochen langer Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte in einer Ausbeute von 21,7%, *Methylpropylketonammoniak*, $C_{11}H_{25}N_3$, basisches, am Licht sich gelb färbendes Öl. (Arch. der Pharm. 244. 664. 31/12. [17/11.] 1906. Gießen.) DÜSTERBEHN.

Th. Zincke, *Untersuchungen über Oxytoluylsäuren*. 1. Mitteilung. *Über 4-Oxy-1,2-toluylsäure*. (Mitbearbeitet von H. Fischer.) Die *p-Oxy-o-toluylsäure* (I.) wird leicht im Kern durch Brom substituiert u. liefert auch ein *Pseudobromid* (VII.)



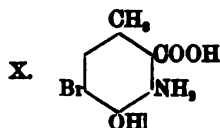
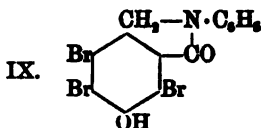
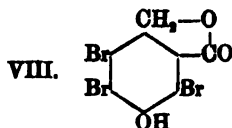
Mit überschüssigem Brom entsteht leicht ein eigenartiges *Pseudobromid*. Zunächst entsteht, auch bei Brommangel, sofort ein *Dibromderivat* (II.), bei 100° dann ein *Tribromderivat* (III.). Die Dibromsäure (II.) liefert mit Natriumnitrit in wss. Lsg. *Bromnitrooxytoluylsäure*, welche die Konstitution IV. haben muß, weil sie auch durch Bromieren der *Nitrooxytoluylsäure* V. entsteht. Bei vorsichtiger Nitrierung



der *p-Oxy-o-toluylsäure* entstehen zwei *Mononitroverb.* (V. und VI.), von denen die eine nicht esterifizierbar ist und daher die Formel V. haben muß.

Experimenteller Teil. *p-Oxy-o-toluylsäure*. Aus 10 kg β -naphthol-6,8-disulfosaurem Kalium u. 40 kg 50%ig. Natronlauge bei 12-stdg. Erhitzen im Druckkessel auf 260—280°. Nadeln aus W., F. 182°. Läßt man auf diese S. Brom in der Kälte oder in Eg.-Lsg. einwirken, so erhält man *3,5-Dibrom-4,2-oxytoluylsäure*, $C_8H_5Br_2O_3$ (II.). Nadeln aus Bal. oder W., F. 141°, ll. in A. und h. Bal., wl. in PAe. u. k. W. Aus Eg. krystallisieren Nadeln vom F. 90°, welche Eg. enthalten. — Silbersals. Weiße Nadeln. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und konz. H_2SO_4 dargestellt. Nadeln aus Bal. + PAe., F. 125°, ll. in A., Eg., Bal., wl. in Ben. *Methyl ester*. Aus dem Silbersals dargestellt. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 108—109°, ll. in A., Eg. u. Ä. — *3,5,6-Tribrom-4,2-oxytoluylsäure*, $C_8H_3Br_3O_3$. Aus der Dibromsäure oder aus der Oxytoluylsäure beim Erhitzen mit Brom im Wasserbade. Nadeln

aus Bzl. oder W., F. 193—194°, ll. in A., Ä., Eg., swl. in Bzl., swl. in Bsn. und k. W. Das Silbersalz schwärzt sich rasch. Die Tribromsäure gibt mit konz. HNO₃ leicht eine Dinitrobromsäure. *Acetylverb.* Mit Anhydrid und konz. H₂SO₄ dargestellt. Prismen von monoklinem Habitus aus Eg., F. 178°, ll. in A., swl. in Eg. und Bzl. — *3,5,8-Tribrom-4,2-oxytoluylsäurepseudobromid* (Tetrabrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure, C₆H₃Br₄O₂ (VII). Beim Erhitzen der Tribromoxytoluylsäure mit überschüss. Brom im Rohr auf 120—125°. Nadeln aus Bzl., F. 168°, ll. in A., Eg., Ä., swl. in Bzl. Reagiert als Pseudophenol. Beim Kochen mit wss. Aceton findet Austausch von Brom gegen OH statt, die entstehende Verb. spaltet aber sofort W. ab u. gibt das unten beschriebene Phthalid. Mit Anilin entsteht das dem Phthalid entsprechende Anilinderivat. *Acetylverb.*, C₁₀H₅Br₄O₂ = C₆Br₃(CH₂Br(O·C₆H₅O)COOH. Mit Anhydrid und konz. H₂SO₄ dargestellt. Nadeln aus Bzl., F. 198—199°, ll. in Eg. und A., wl. in Bzl., ll. in Soda unter B. des unten beschriebenen Tribromoxyphthalids. — *Methoxyverb.*, C₆H₃Br₃O₂ (+ H₂O) = C₆Br₃(CH₂OCH₃(OH)COOH. Aus der Tetrabromsäure beim Stehen mit 5 Tln. Methylalkohol u. 0,8 Tln. konz. H₂SO₄. Nadeln aus Bzl., F. 145—146°. Prismen mit 1 Mol. H₂O aus verd. Eg., F. 114—115°. Unverändert in Soda l. Gibt mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb. des Phthalids. — *Perbromid der Tetrabrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure*, C₁₀Br₅H₃O₂ = [C₆Br₄(CH₂Br)(OH)COOH]₂Br₂. Aus der Tribromoxytoluylsäure mit viel Brom bei 140°. Rote Nadeln. Spaltet leicht Brom ab unter B. der Tetrabrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure. — *Tribrom-*p*-oxyphthalid*, C₆H₃Br₃O₂ (VIII). Aus Tetrabromoxytoluylsäure mit überschüssiger 10%ig. Sodalog. bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen mit wss. Aceton. Nadeln aus Eg. oder A., F. 207°, ll. in h. A. u. Eg., swl. in Bzl. Na-Salz. Weiße Nadeln, swl. in W. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und konz. H₂SO₄. Nadeln aus Eg., F. 222—223°, wl. in A., sl. in Eg. und Bzl. — *Tribrom-*p*-oxyphthalidamyl*,



C₁₀H₃Br₃O₂N (IX). Aus der Tetrabromoxytoluylsäure mit 2 Tln. Anilin beim Mischen und Erwärmen. Nadelchen aus Eg., F. 220°, wl. in A., sl. in h. Eg. und h. Bzl., unl. in Alkali. — *Acetylverb.*, C₁₀H₁₀Br₃NO₂. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Breite Nadeln aus Eg., F. 225—226°, wl. in A., sl. in Bzl. und h. Eg.

Verteilt man 76 g Oxytoluylsäure in 400 g HNO₃ (D. 1,71) u. tropft bei 0—5° 83 g Salpeterschwefelsäure (38% HNO₃) ein, so erhält man zwei Mononitrosäuren, zu deren Trennung man das Rohprod. mit Methylalkohol und HCl verestert. — *3-Nitro-4,2-oxytoluylsäure*, C₆H₇NO₃ (V.), wird nicht verestert. Gelbe Prismen aus Eg. oder A., Blätter aus W., swl. in k. A. und Eg., swl. in Bzl. u. k. W., F. 197°. Alkalisalze. Rotgelb. Ba-Salz. Orangeroter, krystallinischer Nd. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid u. H₂SO₄ dargestellt. Fast farb. Blätter aus verd. A., F. 139—140°, ll. in A., Eg. und Ä., swl. in Bzl. — *5-Nitro-4,2-oxytoluylsäure*, C₆H₇NO₃ (VI). Aus dem Methylester (s. vorher) mit verd. NaOH. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 160°, ll. in A. u. Eg., swl. in Bzl. u. h. W. Alkalisalze u. Ba-Salz. Orangerot, ll. in W. — *Methylester*, C₆H₇NO₃. Gelbe Blätter aus verd. Methylalkohol, F. 99°, ll. in A., Eg. und Bzl.

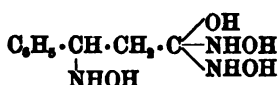
3-Nitro-5-brom-4,2-oxytoluylsäure, C₆H₅BrNO₃ (IV.). Entsteht durch Einw. von HNO₃ auf die Dibromoxytoluylsäure, besser aber aus 20 g Dibromsäure in 200 ccm W. bei Zusatz einer Lsg. von 14,5 g Natriumnitrit. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 208°, ll. in A., Eg. und Ä., wl. in Bzl. und W. NH₄- und Na-Salz. Gelbrote

Nadeln, ll. in W. Ba-Salz. Orangerot, wl. in k. W. Die S. entsteht auch durch Bromierung aus 3-Nitro-4,2-oxytoluylsäure. Reduziert man die S. in h. Methylalkohol mit Zinn und HCl, so entsteht 3,5-Aminobrom-p-kresol. Löst man 5 g der Nitrobromsäure in verd. Natronlauge und erhitzt mit einer Lsg. von 1,1 g Schwefel in 9 g technischem Schwefelnatrium zum Sieden, so entsteht 3-Amino-5-brom-4,2-oxytoluylsäure, $C_8H_5BrNO_3$ (X.). Farblose Nadeln aus h. W., F. 179—180°, wl. in k. W. Mit Natriumnitrit entsteht eine wl. Diazo-verb. *Diacetylverb.*, $C_{12}H_{11}BrNO_2$. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nadeln aus verd. A., F. 189—190°, ll. in A. Eg., Ä., swl. in Bzl. u. W. (LIEBIGS Ann. 350. 247—68. 31/12. [7/8.] 1906. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

Anton Praxmarer, *Über Brenscatechincarbonensäuren*. Die Einw. von Ammoniumcarbonat auf Brenscatechin bei 130—140° unter Druck führt im Gegensatz zu MILLER (LIEBIGS Ann. 220. 113), nach dessen Angaben hauptsächlich Protocatechensäure entstehen sollte, zu Brenscatechin-o-carbonsäure (2,3-Phendioldimethylsäure), $C_8H_6O_6$. Zur Darst. der S. erhitzt man 1 Tl. Brenscatechin, 2 Tle. Kaliumdichromat und 2 Tle. Glycerin 12—16 Stdn. auf 180° oder 6—8 Stdn. auf 210° im CO_2 -Strom; F. 204° (aus A.-PAe.); aus w. W. Krystalle mit $\frac{1}{2} H_2O$. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 u. Persulfat unter Eiskühlung entsteht ein der Ellagsäure ähnliches Prod. — $Ba \cdot (C_7H_5O_4)_2 + 4 H_2O$: bräunlich, krystallinisch, ll. in W. $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 2 \frac{1}{2} H_2O$: krystallinisch. — Beim Verreiben mit Br entsteht Tetrabrombrenscatechin, $C_8Br_4(OH)_2$: lange Nadeln (aus A.-W.), F. 190°; dagegen erhält man durch Einw. von Br auf die S. in äther. Lsg. im Sonnenlicht ein Gemisch von Tetrabrombrenscatechin und Dibrombrenscatechincarbonensäure, $C_8H_4O_6Br_2$. — Brenscatechin-o-carbonsäureäthylester, $C_8H_{10}O_6$, entsteht durch 4-stdg. Erwärmen von 1 Tl. S., 10 Tln. absol. A. u. 5 Th. H_2SO_4 ; Krystallkörner (aus sd. Bzl.), F. 130,5°; l. in A. — Dimethylätherbrenscatechincarbonensäuremethylester, durch 8-stdg. Erhitzen des K-Salzes der Brenscatechincarbonensäure mit 2 Mol. Kaliummethyolat u. überschüssigem CH_3J erhältlich, bildet schwach gelbliche Nadeln (aus Ä.), F. 57,5°. — Durch 6-stdg. Erhitzen des K-Salzes der Brenscatechincarbonensäure mit $KHCO_3$ u. Glycerin im CO_2 -Strom auf 210° entsteht Brenscatechindimethylsäure (1,2-Phendioldimethylsäure), $C_8H_8O_6$; Krystalle mit $1 H_2O$ (aus h. W.), wl. in h. W., F. 290°; gibt eine tief indigoblaue Eisenchloridreaktion. (Monatshefte f. Chemie 27. 1199—1209. 31/12. [11/10.*] 1906. Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

Theodor Posner, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen*. IV. *Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf die Ester der Zimtsäure*. (Fortsetzung von S. 39.) Während die Einw. von freiem Hydroxylamin auf freie Zimtsäure unter einfacher Addition eines Mol. Hydroxylamin an die Äthylbindung verläuft, hatte Vf. vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4305; C. 1904. I. 448) gefunden, daß bei der Einw. von Hydroxylamin auf Zimtsäureester — und zwar gleichgültig, ob Äthyl- oder Methylester — schon in der Kälte eine wohl charakterisierte Verb. entsteht, die leicht in β -Phenyl- β -aminopropionsäure übergeht, für deren unerwartet hohen Stickstoffgehalt aber damals keine befriedigende Deutung gefunden werden konnte. Die damals ausgeführten Analysen stimmten annähernd auf eine Verb. $C_9H_{11}N_1O_3$; diese Formel war aber nach dem Verhalten von vornherein ausgeschlossen. Es blieb also nur die Annahme, daß die Substanz trotz häufigen Umkrystallisierens und trotz des konstanten F. noch unrein war. Diese Vermutung fand Vf. jetzt bestätigt. Durch Auffinden einer neuen Reinigungsmethode, Lösen in NH_3 und Ausfällen durch genaue Neutralisation, gelang jetzt die befriedigende Deutung der Verb. Dieselbe hat die Zus. $C_9H_{11}O_3N_3$, ist also aus 1 Mol. Zimtsäureester mit 3 Mol. Hydroxylamin unter Abspaltung des esterbildenden

den Alkohols entstanden. Hiernach, nach ihrer leichten Überführbarkeit in Hydroxylaminohydrosimtsäure, Äthoxylaminohydrosimtsäure, Aminohydrosimtsäure und γ -Phenylisoxazon, nach ihrer unveränderten Ausfällbarkeit aus ammoniakalischer



wie aus mineralaurer Lsg. durch genaue Neutralisation, sowie nach den Resultaten der Molekelgewichtsbestimmungen muß die Verb. die nebenstehende Konstitution besitzen. Körper von

derartiger Konstitution sind bisher unbekannt. Nach ihrer Analogie mit dem Benzhydroxamoxim¹⁾ von LEX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2126; C. 98. II. 811) wird die vorliegende Verb. als β -Hydroxylaminohydrosimtsäurehydroxamoximhydrat bezeichnet.

Experimenteller Teil. β -Hydroxylaminohydrosimtsäurehydroxamoximhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ (Konst. siehe oben). 143 g NH_4OH , HCl in 1200 ccm *ad.* Methylalkohol werden heiß mit 46 g Natrium in 500 ccm Methylalkohol versetzt, und die eiskalt filtrierte Lsg. mit 80 g Zimtsäuremethylester oder der entsprechenden Menge Zimtsäureäthylester 3 Tage stehen gelassen. Um analysenreine Substanz zu gewinnen, löst man 10 g des Rohprod. in 100 ccm starkem Ammoniak und läßt die klar filtrierte Lsg. in offener Schale stehen, bis der NH_3 -Geruch fast verschwunden ist (3 Tage). Weißes, krystallinisches Pulver aus A. F. 118—119° (frisch umkrystallisiert) oder 126° (nach mehrtägigem Trocknen im Exsiccator) unter Schäumen und Rotfärbung; wl. in k. A., Ä., Chlf., Bzl., zwl. in h. A., zll. in k. W. (1 g in ca. 30 ccm W. bei 19°). Wird von h. W. zera. (s. unten); zll. in Alkalien, slt. in NH_3 und SS. In Sodalsg. nicht leichter l. als in W. Die wss. Lsg. gibt weißen Nd. mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid, blauen Nd. mit Kupfersulfat. Diese Ndd. geben jedoch nicht mehr mit H_2S die ursprüngliche Verb., sondern hauptsächlich β -Aminohydrosimtsäure.

Während das Hydroxamoximhydrat aus k., ammoniakal. Lsg. im wesentlichen unverändert wieder ausfällbar ist, geht es beim Erwärmen mit Ammoniak in β -Hydroxylaminohydrosimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, über, die sich durch genaues Neutralisieren ausfällen läßt. Aus der Mutterlauge fällt beim Ansäuern

etwas γ -Phenylisoxazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$, das offenbar infolge von Oxydation durch

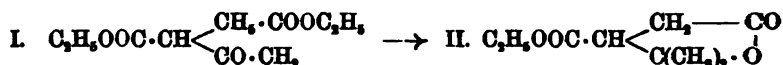
den Sauerstoff der Luft entstanden ist. Beim Kochen mit W. geht das Hydroxamoximhydrat in β -Aminohydrosimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, über. Läßt man das Hydroxamoximhydrat mit HCl -gesättigtem A. stehen, so liefert es β -Äthoxylamino- β -phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 und Natriumnitrit gibt es β -Phenyl- β -milchsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Alle diese Verbb. sind schon früher beschrieben worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2320; 39. 3519; C. 1905. II. 478; 1906. II. 1607). Bei der Benzoylierung des Hydroxamoximhydrats mit Pyridin oder nach der Schotten-Baumannschen Methode wurde als Hauptprod. Dibenzhydroxamsäure (Benzoylbenzhydroxamsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. Daneben entstanden zwei Verbb., die durch ihr Verhalten gegen Sodalsg. getrennt wurden. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (Dibenzoyl- β -hydroxylaminohydrosimthydroxamsäure?), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$?. Krystalle aus A. F. 136—137°; l. in Sodalsg. — Verb. $(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N})_n$ (vielleicht Hexabenzoyl- β -hydroxylaminohydrosimtsäurehydroxamoximhydrat, $\text{C}_{66}\text{H}_{50}$ ·

¹⁾ Die Bezeichnung stammt von SCHROFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2191; 33. 1975; C. 98. II. 811; 1900. II. 867), der gleichzeitig mit LEX Körper analoger Konstitution darstellte, was bei Niederschrift der obigen Arbeit leider übersehen wurde (nachträgliche Bemerkung des Vfa.).

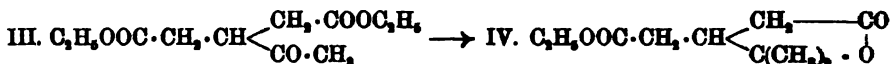
O₂N₂). Nadeln aus Methylalkohol. F. 100—101°; unl. in Sodalg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 218—30. 26/1. 1907. [28/12. 1906.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

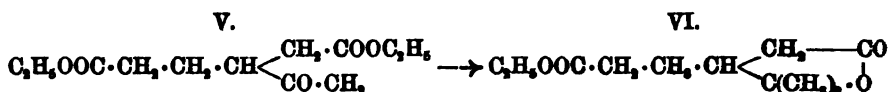
John Lionel Simonsen, *Eine Synthese der Terebin-, Terpenyl- und Homoterpenylsäure*. Behandelt man Acetylbernsteinsäureäthylester (I.) mit Magnesiummethyljodid, so entsteht *Terebinsäureäthylester* (II.). In ähnlicher Weise liefert



β -Acetylglutarsäureester (III.) mit Magnesiummethyljodid *Terpenylsäureäthylester* (IV.). Läßt man auf die Natriumverb. des Acetylbernsteinsäureäthylesters β -Jod-



propionsäureäthylester einwirken, so erhält man β -Acetylbutan- α,β,δ -tricarbonsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2)(\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, vom K_{P14}. 200 bis 201°. Dieser Ester liefert bei der Hydrolyse mit konz. HCl β -Acetyl adipinsäure vom F. 102°. Aus dem Äthylester dieser S. (V., K_{P18}. 179°) entsteht mit Magnesiummethyljodid *Homoterpenylsäureester* (VI.) und daraus *Homoterpenylsäure* (F. 100 bis



101°), die mit der durch Oxydation von Pinen entstehenden S. identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. 22. 307. 15/12. 1906.)

POSNER.

J. Rodié, *Die ätherischen Öle von Wacholderarten*. Als solche bespricht Vf. das *Sadebaumöl* von Juniperus Sabina L., das *Öl des phönizischen Wacholders* von Juniperus phoenicea L., das *Wacholderbeerenöl* von Juniperus communis L. u. das eigentlich nicht zu den ätherischen, sondern zu den durch Schwelung gewonnenen Ölen gehörende *Kadeöl* von Juniperus Oxycedrus L. Er gibt die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Öle, sowie ihre Bestandteile, diese besonders auf Grund neuerer Unters. — für Sadebaumöl von FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2025; 33. 1191; C. 98. II. 786; 1900. I. 1220), SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1459; C. 1900. II. 94. 95) und SCHIMMEL & Co. (C. 1900. I. 907; II. 970; 1903. I. 1086), für das Öl des phönizischen Wacholders von UMNEY u. BENNETT (Pharmaceutical Journ. [4] 21. 827; C. 1906. I. 237), sowie von RODIÉ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 922; C. 1906. II. 1845) u. für das Kadeöl besonders von CATHELINÉAU und HAUSSEER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 247. 931; C. 1901. I. 784; II. 1308) — an und läßt sich kurz über ihre Verfälschung u. schließlich ihre Anwendung aus. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 444—50. 30/12. 1906; 10. 18—20. 13/1. 1907. [Okt. 1906.] Grasse. Lab. von LAUTIER fils.)

HELLE

A. Tschirch und Max Wolff, *Weitere Studien über den Sandarak*. (Vgl. TSCHIRCH u. BALZER, Arch. der Pharm. 234. 289; C. 96. II. 184.) Als Ausgangsmaterial diente ein von C. HAAF, Bern, geliefertes Sandarak, l. in A., Aceton und Amylalkohol, teilweise l. in Holzgeist, Terpentinöl, PAe., Bzl., Toluol, Xylol und CS₂, D. 1,071. Die konz. Äth. Lag. des Harzes (1:3) wird auf weiteren Zusatz von Ä. zunächst getrübt, weiterhin gefällt; der Nd. löst sich erst auf Zusatz von Essigsäure oder verd. HCl wieder auf. SZ. direkt: 139,65, indirekt, sofort zurücktritt:

142,1, nach 2 Stunden zurücktitriert: 151,9, VZ. k.: 163,1, h.: 166,25. Ein sehr lange gelagertes Sandarak aus der Institutssammlung zeigte folgende Konstanten: D. 1,098, SZ. direkt: 144,2, SZ. indirekt, sofort zurücktitriert: 149,8, nach 2 Stunden zurücktitriert: 156,1, VZ. k.: 166,25, h.: 168,0. D. einer weiteren Sandaraksorte 1,064. — Bei der trockenen Dest. wurde weder Bernsteinsäure, noch Reten erhalten.

Einer Lsg. von 300 g Sandarak in 1500 ccm Ä. wurden durch Ausschütteln mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. 7 g einer amorphen, geruch- und geschmacklosen S., *Sandaracinsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, $C_{11}H_{16}O_2$ oder $C_{11}H_{18}O_2$, F. 186–188° unter Zers. und vorherigem (180°) Sintern, entzogen. Diese S., welche weder durch festes KOH, noch durch alkoh. Bleiacetatlsg. in weitere Bestandteile zerlegt werden konnte, methoxylfrei u. optisch inaktiv war, löste sich in A., Holzgeist, Ä., Aceton, h. Eg., dagegen nicht in Chlf., Bzl. und W.; SZ. direkt: 162,4, SZ. indirekt, sofort zurücktitriert: 163,1, nach 2 Stunden zurücktitriert: 166,6, VZ. k.: 174,3, h.: 175,0. Die S. bildet ein Monokaliumsalz.

Die von der Sandaracinsäure befreite äth. Harzlg. gab an 1%ig. Sodalslg. den ganzen Rest der Harzsäuren, 260 g, ab. Zu Beginn der Ausschüttlungen bildeten sich zwischen Ätherschicht und Sodalslg. feste Ausscheidungen von Na-Salz. Die späteren, noch schwach hellgelbgefärbten Ausschüttungsfll. schieden beim Stehenlassen in der Kälte das Na-Salz einer Harzsäure in Form mkr. Nadeln — Ausbeute 2 g — ab. Aus den letzten, fast farblosen Ausschüttungen ließ sich durch Einengen eine geringe Menge eines zweiten, in weißen Blättchen krystallisierenden Na-Salzes gewinnen. — Die Rohsäure der Sodausschüttung konnte durch alkoh. Bleiacetatlsg. in zwei SS. zerlegt werden, von denen die eine, die *Sandaracinolsäure*, ein in A. und überschüssiger alkoh. Bleiacetatlsg. unl., die andere, die *Sandaracopimarsäure*, ein l. Bleisalz bildet. Die *Sandaracinolsäure*, $C_{14}H_{20}O_2$, ist das Hauptprod.; amorphes, schwach gelblichweißes, sich wie Talkum anführendes Pulver, zers. sich, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 265 und 275°, l. in A., Ä., Aceton, Holzgeist, Eg. und Pyridin, unl. in Chlf., Bzl., PAe. und W.; SZ. direkt: 160,16, SZ. indirekt, sofort zurücktitriert: 160,16, nach 2 Stunden zurücktitriert: 159,60, VZ. k.: 160,72, h.: 169,12. Die S. bildet ein Monokaliumsalz, läßt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat acetylieren, wird durch sd. alkoh. Kalilauge nicht hydrolysiert, ist methoxylfrei u. optisch inaktiv. — Die *Sandaracopimarsäure* wurde zur weiteren Reinigung nochmals in Ä. gel. und die Lsg. wiederum mit 1%ig. Sodalslg. ausgeschüttelt. Die ersteren Auszüge schieden ein in Nadeln, die letzteren ein in Blättchen krystallisierendes Na-Salz ab; diese beiden Na-Salze sind identisch mit den bereits oben erwähnten Nadeln, bzw. Blättchen. Das in Nadeln krystallisierende Na-Salz lieferte bei der Zers. durch verd. HCl die reine *Sandaracopimarsäure*, $C_{19}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{30}O_2$ oder $C_{20}H_{32}O_2$, lange Nadeln aus A. + Holzgeist, F. 170°, l. in A., Holzgeist, Ä., Aceton, Chlf., Eg. u. Bzl., unl. in PAe. und W., SZ. direkt und indirekt: 186,66, VZ. k.: 191,60, h.: 195,40, Jodzahl nach HANUS: 139,715, bildet ein Monokaliumsalz und ein amorphes, weißes Ag-Salz, ist methoxylfrei, läßt sich nicht acetylieren u. ist optisch inaktiv. — Das aus W. oder Bzl. in Blättchen krystallisierende Na-Salz, F. 83–85°, löste sich in seinen Lösungsmitteln farblos auf, war geruch- und geschmacklos u. reduzierte FEHLINGSche Lsg. nicht. Beim Aufbewahren nahm der Körper jedoch einen an Formaldehyd erinnernden Geruch u. einen bitteren Geschmack an, wurde gelblich, etwas klebrig, reduzierte nunmehr FEHLINGSche Lsg. und AgNO₃, und war dann in W. nur noch teilweise l. Die aus diesem Na-Salz durch HCl in Freiheit gesetzte S. bildete ein weißes, amorphes Pulver ohne konstante Zus., F. 146–148° unter Gasentw., l. in A., Ä., Aceton u. Chlf. Nach längerem Aufbewahren zeigte auch die freie S. den Formaldehydgeruch u. einen bitteren Geschmack; der Bitter-

stoff, eine braune M., bleibt beim Fällen der S. in dem angesäuerten W. in Lag. — Es zeigt sich hier zum ersten Male eine direkte Beziehung zwischen einer geschmacklosen Harzsäure und dem im Harz vorkommenden Bitterstoff.

Nach Entfernung der Harzsäuren wurde der Rückstand der äth. Harzlag. zur Trennung des Resens vom äth. Öl. der Wasserdampfdest. unterworfen, anfangs ohne, später mit Zusatz von Kalilauge, wobei 4 g eines farblosen, angenehm aromatisch riechenden äth. Öles, Kp. der Hauptmenge 152—159°, erhalten wurden. Das Resen, ein bräunlichgelbes, in A., Ä., Aceton, Bzl., Eg. l., in PAe. und wss. Alkalien unl. Pulver, F. 57° unter vorherigem (46°) Sintern, verwandelte sich im Laufe einiger Monate wieder in eine klebrige M., welche bei der Wasserdampfdest. von neuem äth. Öl lieferte. Ausbeute 10 g. Die Zus. entsprach der Formel $C_{15}H_{24}O_2$. — Nach den seitherigen Arbeiten können in dem Sandarakharz als sicher festgestellt gelten: die mit HENKYS i-Pimarsäure identische Sandaracopimarsäure, die Ggw. von Resen, äth. Öl und Bitterstoff, sowie eines weiteren Körpers, der eine krystallinische Na-Verb. bildet. Die nähere Charakterisierung der amorphen Harzsäuren und die Wiedergewinnung der krystallinischen Gallitrolsäure muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. (Arch. der Pharm. 244. 684—712. 31/12 [18/11.] 1906. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Tschitschibabin, *Über Diphenyl-γ-pyridylcarbinol*. In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht worden, die Phenylgruppen des Triphenylcarbinols zum Teil durch heterocyclische Reste zu ersetzen. Die Fähigkeit solcher neuer Körper zur B. von Farbstoffen würde möglicherweise Hinweise geben, welcher Art die Struktur der Farbstoffderivate des Triphenylmethans sei. Bisher wurde das *Diphenyl-γ-pyridylcarbinol*, $C_{18}H_{11}ON$, durch Einw. von Magnesiumbromphenyl auf Phenyl-γ-pyridylketon dargestellt; krystallinisches Pulver (aus h. Essigester) vom F. 203°; wl. in den gewöhnlichen Solvenzien. Das neue Carbinol ist in verdünnten Mineralsäuren ll. Das krystallwasserhalt. Chlorhydrat bildet sich nur schwer in Form einer krystallinischen M. Leicht darstellbar ist das Chloroplatinat, $(C_{18}H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$; orangefarbene Kryställchen vom F. 188—190° (unter Zers.). Das Pikrat enthält Krystallbz. — Es gelang nicht, durch Erhitzen der Salze des Carbinols die der Base entsprechenden Farbstoffe zu erhalten. Doch ist eine gewisse Neigung zur B. von gefärbten Substanzen vorhanden. Man erhält z. B. beim Lösen des Prod. in konz. H_2SO_4 eine intensivrote Färbung, die beim Stehen in Schmutzsigbraun übergeht. Ähnlich verhält sich eine Lag. des Carbinols in wss. $ZnCl_2 + HCl$. Aus diesen Lagg. fällt Ammoniak das unveränderte Carbinol wieder aus. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1105—8. 2/2. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

B. Stoermer, *Berichtigung zu meiner Abhandlung über die Synthesen von Aldehyden und Ketonen aus asymmetrisch disubstituierten Äthylenglykolen und deren Äthern*. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit SIBBERN-SIBBERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2288; C. 1906. II. 522) gemachte Angabe, daß beim Erhitzen von *Phenoxydi-p-tolyläthyl*en, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot OC_6H_5$, mit alkoh. KOH auf 240° neben der entsprechenden Äthoxyverb. *asymm. Di-p-tolyläthyl*en, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH_2$, entsteht, ist irrtümlich: Der betreffende KW-stoff schm. nach BISTRZYCKI u. REINTKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 840; C. 1905. I. 874) bei 61°, während die vom Vf. beschriebene Substanz ein Öl (Kp₂₀. 186°) darstellte, das in der Kältemischung nur kleine Mengen schon bei 26—27° schm. Krystalle abschied. Vermutlich handelt es sich hier um *Mischkrystalle von Di-p-tolyläthyl*en mit dem *Di-p-tolylmethan* vom F. 22—23°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 488—89. 9/2. 1907. [Dez. 1906.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

William Henry Perkin jr. u. Robert Robinson, *Einige Derivate des Benzophenons. Synthese von Substanzen, die in der Cotorinde vorkommen.* Vorläufige Mitteilung. Behandelt man eine Mischung von Veratrylchlorid und Pyrogalloltrimethyläther in CS_2 mit Aluminiumchlorid, so entsteht 1,2,3,3',4'-Pentamethoxybenzophenon, $(\text{CH}_3\text{O})_5\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$. Prismen aus A., F. 125°. Wird die Rk. dagegen verlängert, so erhält das Produkt Hydroxytetramethoxybenzophenon. Nadeln, F. 115°, das sich durch seine Alkalilöslichkeit leicht isolieren läßt. Letztere Verb. liefert mit Benzoylchlorid und KOH eine Benzoylverb. (farblose Prismen aus A., F. 149°) und mit Dimethylsulfat und KOH die Pentamethoxyverb. Aus Veratrylchlorid und Phloroglucintrimethyläther entsteht mit Aluminiumchlorid analog 2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzophenon (Pentamethylmaclurin), F. 156—157°. Diese Verb. liefert mit Brom in Chlf. eine Monobromverb. (F. 144°) und ist identisch mit der von CIAMICIAN und SILBER aus Protocotin, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ durch Ersatz der Methylengruppe durch zwei Methylgruppen erhaltenen Verb. Es gelang jedoch nicht, das Pentamethylmaclurin in Maclurin überzuführen.

Stellt man aus Piperonylchlorid und Phloroglucintrimethyläther 3',4'-Methylen-dioxy-2,4,6-trimethoxybenzophenon, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$, synthetisch dar, so ist dasselbe identisch mit dem Oxyleucotin der Cotorinde (F. 133°). Behandelt man Phloroglucinmonomethyläther mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Chlorsink so entsteht 2,4-Dibensoxy-6-methoxy-m-phthalophenon, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)(\text{OCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, vom F. 130—135°. Diese Verb. liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH 2,4-Dihydroxy-6-methoxy-m-phthalophenon, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$, vom F. 187°. Die gleiche Verb. entsteht aus Cotoindibensoat mit Benzoylchlorid u. Chlorsink.

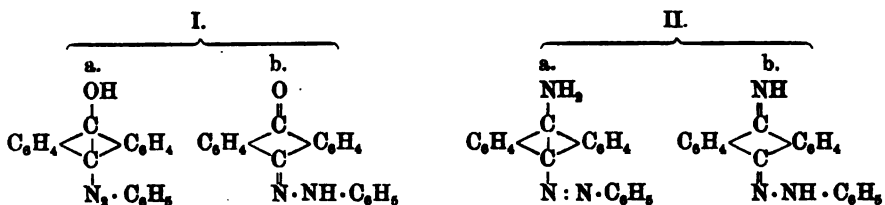
Diese Verb. muß daher nebenstehende Konstitution besitzen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 305—6. 15/12. 1906.)

POSNER.

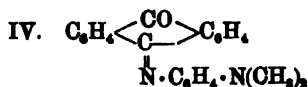
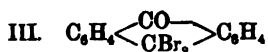
J. Boguski, *Über Dibenzylmaphthalin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1110—14. 2/2. — C. 1906. II. 1197).

LUTZ.

F. Kauffler und W. Suchanek, *Über Mesoderivate des Anthracens.* Die Vff. haben die Tautomerieerscheinungen, die die Mesoderivate der Anthracenreihe zeigen, an dem Anthranol und Mesoanthramin untersucht. Beide Körper geben mit Benzoldiazoniumchlorid Verbh. (I., bezw. II.), die sowohl als Azoverb. (Ia., bezw. IIa.), sowie auch als Hydrazone (Ib., bezw. IIb.) reagieren. Die Verb. I. ent-

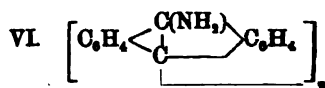
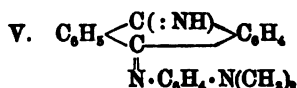


steht auch aus meso-Dibromanthron (III.) und Phenylhydrazin. — Mit Nitrosodimethylanilin, dem nach SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3047; C. 1901. II.



1044) typischen Reagens auf Methylengruppen, bilden das Anthranol, bezw. An-

thramin die Verb. IV., bzw. V., verhalten sich also wie eine Carbonylverb. (Anthroneform), bzw. eine Imidverb. — Mit diazotierenden Reagenzien entsteht aus dem Mesoanthramin neben Anthrachinon eine Verb. $C_{20}H_{14}N_2$, von der mutmaßlichen Zus. VI.



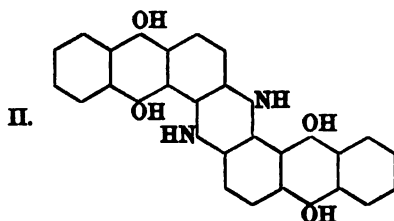
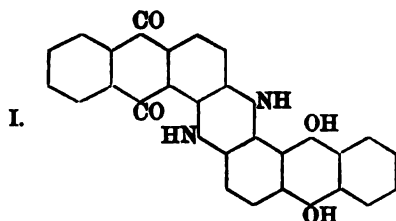
Das Anthranol setzt sich mit Phenylisocyanat nicht um; demnach kommt dem freien Anthranol die Anthroneformel zu. — Beim Hinzufügen einer wss. Lsg. von Benzoldiazoniumchlorid zu einer eiskalten, kalialkalischen Lsg. von Anthranol entsteht das *Benzolasoanthranol* (*Anthrachinonphenylhydrason*, I); rote Nadeln aus Toluol, F. 182—183°; wl. in A., l. in h. Lg. (Lsgg. gelb), in der Wärme ll. in A. u. Bzl.; sl. in w. Chlf. (Lsgg. orange bis rothbraun). Die Lsg. in A. oder Aceton färbt sich mit wss. Kalilauge tiefblau und zeigt eine dunkelrote Fluorescenz. Das Hydrason zers. sich beim Versuch, es zu acetylieren, und gab mit Phenylisocyanat keine Rk. — Die Eigenschaften der Substanz entsprechen der eines Anthrachinonphenylhydrazons. — Dieselbe Verb. wird neben Anthrachinon aus Dibromanthron und Phenylhydrazin in Bzl. erhalten. — Beim Kochen mit 3%ig. alkoh. H_2SO_4 oder HCl wird das Phenylhydrason fast quantitativ in Phenylhydrazin u. Anthrachinon gespalten. — Andere Azoverbb., wie 4-Benzolazonaphthol-(1), werden bei gleicher Behandlung nicht verändert. — Aus Anthranol und diazotiertem p-Nitranilin entsteht in alkal. Lsg. das *p-Nitrobenzolasoanthranol*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$; orange-gelbe bis sinnoberrote Krystalle aus viel Toluol + wenig Lg., F. 238—240°; unl. in W., wl. in h. A., Ä., Lg., l. in h. Toluol und Anisol, ll. in Pyridin. Die tiefblaue Lsg. des Alkalisalzes fluoresciert blaugrün. Die Spaltung mit HCl verläuft analog wie bei dem oben beschriebenen Körper. — Beim Erwärmen des Anthranols in alkoh. Lsg. mit Nitrosodimethylanilin u. etwas Pyridin auf 60° bildet sich das *p-Dimethylaminoanil des Anthrachinons* (IV.); schwarze Nadeln aus Lg., F. 138—139°; unl. in W.; ll. in w. Lg., w. A., in Bzl., Aceton und Chlf.; wird beim Kochen mit 1%ig. alkoh. HCl in Anthrachinon und Dimethyl-p-phenylen-diamin gespalten.

Aus Mesoanthramin und Diazoniumchlorid in alkoh. Lsg. wird das *Benzolasoanthramin* (*Anthrachinonimidphenylhydrason*, II) erhalten; hellbraune Krystalle aus Toluol, F. 182—184°; wl. in A. und Ä., sl. in Bzl., wl. in Lg. — $C_{20}H_{14}N_2Cl$ Rote Krystalle mit grünlichem Reflex; wl. in k. W., ll. in h. A.; unl. in Ä., Lg.; fast unl. in Bzl. — Das Hydrason wird beim Kochen mit 3%ig. alkoh. HCl in Anthrachinon, Phenylhydrazin und NH_3 gespalten. — Das *p-Nitrobenzolasoanthramin* (*Anthrachinonimid-p-nitrophenylhydrason*), $C_{20}H_{14}O_2N_2$, das aus Mesoanthramin und dem Diazoniumchlorid des p-Nitranilins in A. erhalten wird, krystallisiert aus dem in gelbbraunen Blättchen; F. 239—240°; unl. in W., Ä., Lg.; wl. in A. und Toluol (Lsg. olivgrün); ll. in Pyridin (grün); spaltet mit SS. Anthrachinon ab. Hydrochlorid. Rotes, unl. Krystallpulver. — Beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von Mesoanthramin mit Nitrosodimethylanilin bildet sich das *p-Dimethylaminoanil des Anthrachinonimids* (V.); schwarze Blätter oder Prismen (aus A.), die beim Verreiben ein rotes Pulver geben; F. 118—124°; unl. in W., sl. in h. Lg.; sl. in A., Bzl., Aceton. — Das Anil wird durch k., 1%ig. alkoh. HCl in Anthrachinon, Dimethyl-p-phenylen-diamin und NH_3 gespalten. — Beim Erwärmen des Anils mit einer ca. 1%ig. alkoh. Essigsäure entsteht das oben beschriebene Anthrachinondimethylaminoanil.

Der Vers., durch Diazotieren des Mesoanthramins zu meso-Azoderivaten zu gelangen, ließ sich nicht durchführen. — Gibt man zu einer alkoh. Lsg. des Amins

konz. H_2SO_4 , in wenig A. gelöst, und dann Amylnitrit, so erhält man neben wenig Anthrachinon das Sulfat einer zweisäurigen Base, in der das bereits oben erwähnte Diaminobianthryl (VI.) vorzuliegen scheint. Die Base krystallisiert aus Toluol in rhombischen, fast würfelförmigen, beinahe farblosen Krystallen, bräunt sich bei 192° , schm. bei $201\text{--}202^\circ$. — $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, wl. in W., bräunt sich oberhalb 160° und wird bei weiterem Erhitzen dunkler, ohne einen bestimmten F. zu zeigen. — $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$. Würfelförmige Krystalle. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. gibt die Base Anthrachinon neben einer geringen Menge anderer Prodd. — Die Oxydation beweist die Verknüpfung zweier Anthracenkerne in Mesostellung. — Das hier beschriebene Diaminobianthryl ist verschieden von der Verb., die GUMBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2433) durch Reduktion des Dinitrobianthryls erhielt; es ist nicht ausgeschlossen, daß der oben beschriebenen Verb. die Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2$ zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 518—32. 9/2. [28/1.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

B. Scholl, W. Steinkopf u. A. Kabacznik, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren*. V. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens (vgl. S. 729). Indanthren gibt mit alkal. Hydrosulfit bei $60\text{--}70^\circ$ eine blaue, nach Zusatz von Zinkstaub eine braune Küpe, die beide bei Luftzutritt sofort wieder Indanthren abscheiden. Die frühere Annahme (vgl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3416; C. 1903. II. 1277), daß die blaue Küpe durch einseitige, die braune durch beiderseitige, mit dem Verschwinden auch des zweiten Chinonchromophors verbundene Reduktion entstanden, das erste Prod. somit als N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonantrahydrochinonazin (I), das zweite als N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachydrochinonazin (II.) aufzufassen sei, haben die Vff. durch weitere



Unters. bestätigen können. Das in der blauen Küpe enthaltene, aus der k. Lsg. auskrystallisierende Na-Salz, das als „Indanthren S^{H} “ in Form einer wss. Paste im Handel ist, hat sich als Dinatriumsalz erwiesen und sich in ein Dibenzoylderivat überführen lassen, während sich aus dem Na-Salz der gelben Küpe, das seiner Unbeständigkeit wegen nicht isoliert werden konnte, eine Tetrabenzoylverb. gewinnen ließ.

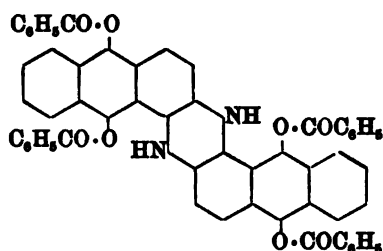
Erhitzt man 1,5 g amorphes Indanthren mit 3 g Ätznatron, 165 g W. u. 70 ccm einer Natriumhydrosulfatlsg. der D. 1,075 im Wasserstoffstrom $\frac{1}{2}$ Stde. unter Umschütteln auf $60\text{--}70^\circ$ und saugt die blaue, h. Küpenlsg. von nicht reduziertem Indanthren ab, so scheidet sich aus dem erkalteten Filtrate das sehr wenig wasser- und luftbeständige Dinatriumsalz des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonantrahydrochinonazins oder Dihydroindanthrens, $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$, aus. Diese Reduktion läßt sich in dem von W. STEINKOPF konstruierten App. (s. S. 784) ohne Unterbrechung im H-Strom ausführen. — Werden 2 g Indanthren mit 250 g W., 20 ccm 25%ig. NaOH und 70 ccm Natriumhydrosulfatlsg. (D. 1,075) 10 Min. lang bei 60° geküpt und das dunkelblaue Filtrat sofort nach dem Erkalten bei andauerndem Ausschluß der Luft so lange mit wechselweise zugesetztem Benzoylchlorid und 25%ig. NaOH

unter Vermeidung von Temperaturerhöhung durchgeschüttelt, bis die blaue Lösungs-
farbe auch bei NaOH-Überschuß verschwunden ist, so scheidet sich *O-Dibenzoyl-
N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonantrahydrochinonasin* (*O-Dibenzoyldihydroind-
anthren*), $C_{28}H_{16}O_4N_2$, aus. Blaues, krystallinisches Pulver (zur Entfernung eines
leichter l. Nebenprod. mittels sd. Äthylbenzoat extrahiert), das sowohl durch h.,
alkoh. KOH als auch durch konz. H_2SO_4 verseift wird.

Die beim Erwärmen von Indanthren mit alkal. Hydrosulfit und Zinkstaub ent-
stehende braune Küpe gibt, in H-Atmosphäre vorsichtig mit Essigsäure versetzt,
zunächst eine tiefblaue Lag.; bei mehr Essigsäure scheidet sich die Küpensäure
als rotvioletter Nd. aus, der in organ. Mitteln (h. Pyridin) mit roter Farbe l. ist
und sich an der Luft rasch zu Indanthren oxydiert (s. Original). Das *Tetrabenzoyl-
derivat des Tetrahydroindanthrens* oder *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrahydrochinonasin*,
 $C_{36}H_{24}O_8N_2$ (vergl. nachstehendes Ref.), wird in derselben Weise wie jenes aus der
blauen Küpe erhalten. Braungelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver (aus sd. Pseudocumol),
F. oberhalb 300° ; l. mit grüner Fluorescenz in Chlf., Bzl., Pseudocumol,
Äthylbenzoat. Die Zus. der Verb. wurde auch hier durch Verseifung festgestellt.
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 390—94. 9/2. [24/1.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.)

VOLLAND.

R. Scholl und H. Berblinger, *Untersuchungen über Indanthren und Flav-
anthren. VI. Einw. von Chinolin und Säurechloriden auf Indanthren*. Während
Benzoesäureanhydrid und Benzoylchlorid mit Indanthren unter den üblichen Be-
dingungen der Acylierung keine Benzoylderivate liefern, entsteht bei Mitver-
wendung von sd. Chinolin merkwürdigerweise ein Substitutionsprod. eines hydrierten
Indanthrens, das anscheinend mit dem aus der braunen Küpe dargestellten *Tetra-
benzoyl-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrahydrochinonasin* = *Tetrabenzoyltetrahydroind-
anthren*, $C_{36}H_{24}O_8N_2$ (vgl. nebenstehende Formel u. vorst. Ref.), identisch ist. 10 g



Indanthren werden mit 500 g Chinolin u.
40 g Benzoylchlorid 1 Stunde zum Sieden
erhitzt, die dunkelrote Fl. nach dem Er-
kalten zur Zerstörung des überschüssigen
Benzoylchlorids mit 50 ccm absol. A. ver-
setzt, nach 1-stdg. Stehen bei Zimmer-
temperatur 10 Min. lang auf 160° erwärmt
und bei dieser Temperatur filtriert. Das
Tetrabenzoyltetrahydroindanthren bildet
gelbe (aus 400 Tln. sd. Pseudocumol) oder
schwach gelbrote (aus Nitrobenzol) gefärbte,

mkr. Nadeln; wl. in sd. Pseudocumol, ll. in sd. Nitrobenzol u. Chinolin mit gelber
Farbe und grüner Fluorescenz. Zers. sich beim Erhitzen unter B. eines Benzo-
säuresublimats. Mit alkoh. KOH entsteht beim Erwärmen eine blaue, mit alkal.
Hydrosulfitlag. allmählich eine gelbbraune Lag., die beide mit dem im vorst. Ref.
erwähnten Indanthrenküpen identisch sind.

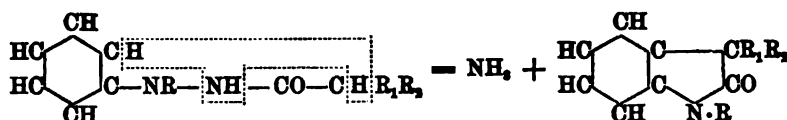
Sowohl $KMnO_4$ in Aceton, als auch Eg. + Chromsäure oxydieren schon bei
Zimmertemperatur; konz. HNO_3 (D. 1,4) verwandelt die Verb. zunächst in ein grünes,
durch h. W. leicht dissoziierbares Nitrat, das bei mehrstdg. Stehen oder Erwärmen
offenbar zu dem entsprechenden *Tetrabenzoylantrahydrochinonasin* oxydiert wird.
Beim stärkeren Erhitzen oder bei Verwendung konz. HNO_3 , der D. 1,52 entsteht
das braun l. Anthrachinonasin. Bei H_2O -Zusatz fällt aus der blauen Oxydations-
lag. das Azin in gelbroten Flocken aus und löst sich im Gegenseits zum Hydroasin
in organ. Solvenzien mit gelbroter Farbe ohne Fluorescenz.

Durch sd. Chinolin wird Tetrabenzoyltetrahydroindanthren unter gleichzeitiger
Verseifung zu dem früher (vgl. SCHOLL, BERBLINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38.

3440; C. 1903. II. 1290) beschriebenen *Anthranonasin*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, reduziert, während Indanthren selbst durch sd. Chinolin nicht verändert wird. — Indanthren (2 g) wird von Acetylchlorid (20 g) und Chinolin (50 g) in sd. Essigsäureanhydrid (500 g) äußerst langsam in *Tetraacetyltetrahydroindanthren* oder *Tetracetyl-N-dihydroanthrahydrochinonasin* verwandelt; braungelbe, mkr. Nadeln, l. in organ. Mitteln mit rötlichgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Durch h., alkoh. Kali entsteht eine blaue Lsg. (Dihydroindanthren), durch konz., wss.-alkal. Hydrosulfitslg. beim Erwärmen langsam die braune Indanthrenküpe. Seine Lsg. in Chinolin wird bei längerem Sieden fuchsinrot unter B. von Anthranonazin, das auch bei Einw. des Acetylchlorids auf Indanthren ohne Ggw. von Essigsäureanhydrid in viel sd. Chinolin entsteht.

Vf. haben somit festgestellt, daß die Imidwasserstoffe des Indanthrens nicht durch Säureradikale ersetzbar sind, und bei erzwungener Einführung von Acylen unter gleichzeitiger Reduktion O-acylierte Reduktionsprodd. sich bilden. A. BERNTHSEN hat beobachtet, daß *Methylenblau* beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in seine Acetyllenkoverb. verwandelt wird, und die analoge Rk. ist von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik auch bei folgenden Thiasin- und Oxasin-farbstoffen festgestellt worden: *Neumethylenblau GG*, *Capriblau*, *Nilblau A*. Das Benzylderivat von Nilblau A — *Nilblau 2B* — gibt neben einem nicht näher untersuchten blauen Farbstoff unter Abspaltung des Benzylrestes die Acetyllenkoverb. des Nilblau A. Dagegen konnte bei Azinen (*Toluylenrot*, *Dimethyldiaminotoluphenazin*) und Azoniumsalzen (*Safranin B*, *Irisviolett*, *Indulinscharlach*) keine Reduktion zu entsprechenden Leukoverbb. beobachtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 395–400. 9/2. [24/1.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

Karl Brunner, *Über Indolinone*. Die B. von Indolinonen aus den Säurerivaten des Phenyl-, Toly- und asymm. Methylphenylhydrazins nach der Gleichung:

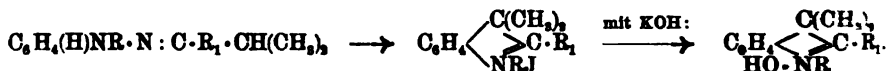


ist eine allgemeine Rk. Vf. reiht den bisher auf diese Weise dargestellten Indolinonen (Zusammenstellung s. Original), die aus dem o- u. p-Tolyldhydrazid der Isobuttersäure entstehenden an. — *B-1-Methyl-Pr-3,3-dimethylindolinon*, $C_{11}H_{13}ON$, entsteht aus dem *o-Tolyldhydrazid der Isobuttersäure* (fettglänzende Blättchen aus Bzl.-Lsg., F. 93°) beim Erhitzen mit Kalk auf 190–200°; farblose, rhombenförmige Blättchen (aus verd. A.), F. 150°, Kp. 285–295°; unl. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg.; l. in konz. Mineralsäuren und konz. KOH. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit MnO_2 oder $K_2Cr_2O_7$ vorübergehend carminrot. Ag- $C_{11}H_{13}ON$: farblose, mkr. Säulen. — Mit Br gibt das Indolinon die Verb. $C_{11}H_{13}ONBr$; rechteckige Blättchen (aus w. A.), F. 179–180°; l. in w. NaOH. Mit sd. NaOH verliert sie kein Br, das Bromatom sitzt also im Benzolkern. Mit konz. H_2SO_4 u. MnO_2 oder $K_2Cr_2O_7$ tritt dieselbe Farbenrk. wie bei obigem Indolinon auf.

Isobuttersäure-p-tolyldhydrazid (weiße Blättchen, F. 147–148°) gibt beim Erwärmen mit Kalk *B-3-Methyl-Pr-3,3-dimethylindolinon*, $C_{11}H_{13}ON$; farblose Blättchen oder Nadeln (aus verd. A.), F. 144–145°; scheint in zwei Modifikationen zu existieren, da die Nadeln bei raschem Erhitzen bei 140° schm. Unl. in k. W., ll. in Ä., A. u. w. Bzl.; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit MnO_2 oder $K_2Cr_2O_7$ keine Farbrk. L. in w. konz. NaOH; die Lsg. scheidet beim Erkalten Nadeln, wahrscheinlich ein Na-Salz, aus. Das Ag-Salz, Ag- $C_{11}H_{13}ON$, ist gelatinös. — Mit

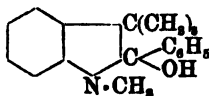
Br entsteht die Verb. $C_{11}H_{15}ONBr$; lange Prismen (aus h. A.), F. 214°. (Monatshefte f. Chemie 27. 1183—92. 31/11. [11/10.*] 1906. Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.; BLOCH.

Guido Jenisch, *Über ein neues Indolinol*. Bei der Indolbildung aus Phenylhydrazonen von Aldehyden und Ketonen, deren Carbonyl an eine Isopropylgruppe gebunden ist, treten als Zwischenprodd. Indoliumbasen auf:



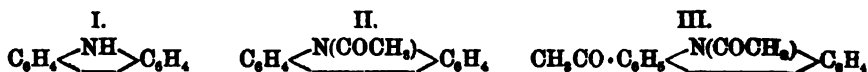
Diese Pseudoammoniumbasen sind isolierbar, wenn $R_1 = H$ ist; Vf. zeigt, daß dies auch der Fall ist, wenn R_1 ein zur Abgabe von H nicht befähigtes Radikal, z. B. C_6H_5 , ist.

Das *Methylphenylhydrazon* des durch trockene Dest. von 80 Tln. Calciumbenzoat und 100 Tln. -butyrat erhältlichen *Phenylisopropylketons* gibt beim Stehen mit alkoh. $ZnCl_2$ und HCl gelbliche Krystalle, die mit KOH *Pr-T, 3,3-Trimethyl-2-phenylindolinol*, $C_{17}H_{19}NO$ (Formel nebenstehend) liefern. Die Konstitution des letzteren folgt daraus, daß es auch aus *Pr-T, 3,3-Trimethylindolinon* mit C_6H_5MgBr entsteht. Fast farblose Blättchen (aus w. PAe.), F. 101—102°; ll. in Ä., A. und w. Bzl. Gibt mit kons. HCl oder $ZnCl_2$ kein Indolderivat, ebensowenig mit $KMnO_4$ im Indolinon. Ll. in verd. Säuren; die Legg.

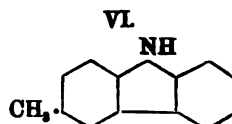
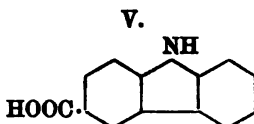
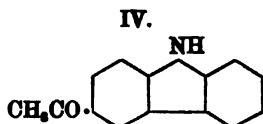


werden an der Luft langsam rötlich. Die Salze sind all. und nicht auskristallisierbar. — $C_{17}H_{19}NCl + FeCl_3$: gelbgrüne Kryställchen. $(C_{17}H_{19}NCl)_2$. $PtCl_4$: kristallinischer Nd., F. 216—216,5°. — Pikrat, $C_{19}H_{21}N_4O_9$, hellgelbes, kristallinisches Pulver (aus A.-Ä.), F. 139—140°. (Monatshefte f. Chemie 27. 1223—32. 31/12 [11/10.*] 1906. Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. Borsche und M. Feise, *Über einige neue Carbasolderivate*. Die C-alkylierten Carbasole sind bisher wenig untersucht, da sie aus geeigneten Diphenyl- oder Diphenylaminderivaten nur schwierig zugänglich sind; Vf. haben sich deshalb bemüht, nach den für Bzl.-KW-stoffe ausgearbeiteten Methoden auch in das Molekül des *Carbasols* (I.) Alkylreste einzuführen. Diese Vers. schlugen jedoch sämtlich fehl; dagegen gelang es leicht, *N-Acetylcarbasol* (II.) nach der FRIEDL-

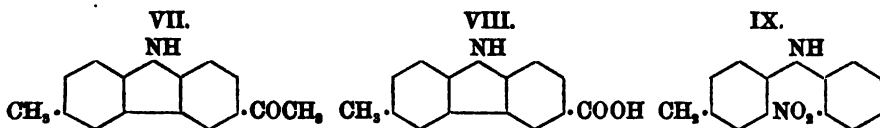


CRAFTSschen Rk. auch im Kern zu acetylieren u. dann durch Verseifen des Prod. III. ein *Methylcarbasyllketon* zu erhalten. Wahrscheinlich steht in dieser Verb. die CH_3CO -Gruppe in Stellung 3 zum Imidrest, da auch andere Carbasolsubstituenten in die p-Stellung zu $NH<$ zu treten pflegen. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme steht jedoch noch aus, da es zwar gelang, das Keton IV. zu der entsprechenden S. (V.) zu oxydieren, nicht aber das auf zwei anderen Wegen synthetisierte 3-Methylcarbasol (VI.) ebenfalls in diese S. umzuwandeln. — Auch in

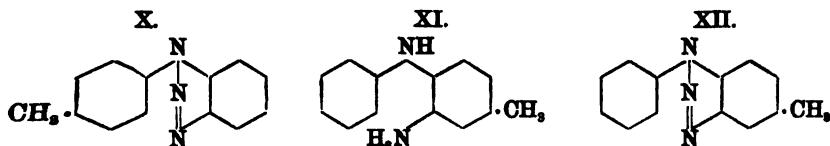


das 3-Methylcarbasol konnte mittels Acetyl bromid + $AlCl_3$ eine Acetylgruppe eingeführt werden; das so gewonnene homologe Keton, das Formel VII. haben dürfte,

ließ sich ebenfalls glatt zu einer Carbonsäure (VIII.) oxydieren. — Zur Darst. des *N,3(?)*-Diacetylcarbasols (III.) wurde das AlCl_3 in eine CS_2 -Lsg. von *N*-Acetylcarbazol und Acetyl bromid eingetragen und das Gemisch nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 100° und 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur auf Eis gegossen. — Oxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Warzenförmige Krystallaggregate aus A. oder Essigester; F. 172° . — Für die Verseifung der Diacetylverb. zum *Methylcarbasyl-3(?)*-keton (IV.) genügte mehrstdg. Kochen der alkoh. Lsg. mit 20% ig. H_2SO_4 ; Blättchen aus A. oder besser aus Toluol; F. 227° . — Semicarbasol. Oberhalb 360° schm. Schüppchen aus Eg. — Oxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Blättchen aus A.; F. 253° . — Mit Benzaldehyd vereinigt sich das *C*-Acetylcarbazol bei Ggw. von Natriumäthylat zum *3(?)*-Cinnamoylcarbazol, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}$; gelbe Nadeln aus Eg.; F. 282° . — Beim Eintragen des Ketons IV. in schm. Ätzkali trat Oxydation zur Carbasol-3(?)-carbonsäure (V.) ein, die aus verd. A. in Nadelchen vom F. 320 – 322° krystallisiert. — Äthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$. Blättchen; F. 184° . — Für die erste Synthese des 3-Methylcarbasols wurde Chlorbenzol sulfoniert und nitriert und die erhaltene *3-Nitro-4-chlorbensolsulfosäure* mit *p*-Toluidin kondensiert. Trägt man die erhaltene wss. Lsg. der S. in eine verd. essigsaure Lsg. der Base ein, so scheidet sich das in sd. W. sl. *Toluidinsalz* in Blättchen aus; bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 3 Tln. freiem *p*-Toluidin geht dieses Salz in *p*-tolylamino-*m*-nitrobensolsulfosäures *p*-Toluidin, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7$, über; flache orangefarbene Nadeln, die bei 1-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 130 – 140° 4-Methyl-2-nitrodiphenylamin (IX.) liefern. Orangerote Nadeln aus



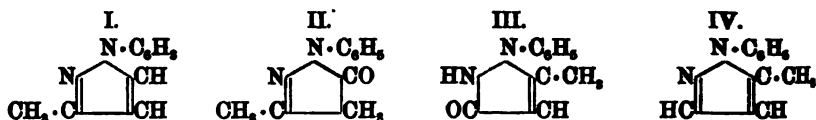
verd. Methylalkohol; F. 67 – 69° . — Durch Reduktion nach dem bereits von JACOBSON und LISCHKE (LIEBIGS Ann. 303. 377; C. 99. I. 488) angegebenen Verf. ließ sich der Nitrokörper zum 4-Methyl-2-aminodiphenylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$, reduzieren. Die freie Base bildet Blättchen, die sich an der Luft rasch röten; das Chlorhydrat krystallisiert in Nadelchen; mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht das Benzoyl-derivat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (Nadeln aus verd. A.; F. 143 – 144°). — Durch Diazotieren in salzsaurer, auf 0° abgekühlter Fl. ging das Diamin in *p*-Tolylaminobenzol (X.) über; Nadelchen aus Bzl. + Lg.; F. 84 – 85° . — Als die Verb., mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, dest. wurde, entstand das bei 203° schm., bereits von ULLMANN u. DELETRA (LIEBIGS Ann. 332. 89; C. 1904. I. 1570) beschriebene 3-Methylcarbasol (VI.). — Bei ihrer zweiten Synthese der gleichen Verb. gingen Vff. vom *m*-Nitro-*p*-toluidin aus, das sie nach dem Verf. von I. GOLDBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1691; C. 1906. II. 40) mit Brombenzol in Nitrobenzol bei Ggw. von etwas Kupferbronze im Sieden erhielten. Hierbei entstand 4-Methyl-3-aminodiphenylamin (XI.); Nadelchen aus 20% ig. Methylalkohol; F. 140° nach voraufgehendem Sintern. — Chlorhydrat, Nadeln; F. 200 – 201° . — Benzoyl-derivat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 161° . — Das sich beim Diazotieren des Diamins bildende *N*-Phenyl-



3,4-aminotoluol (XII.; schiefwinklige Prismen; F. 117°) ging bei der trocknen Dest. ebenso glatt wie die isomere Verb. X. in 3-Methylcarbasol (VI.) über. — Durch

7-stdg. Erhitzen des letzteren mit Acetanhydrid auf 220–240° wurde *3-Methyl-N-acetylcarbasol* gewonnen, das ölig blieb und deshalb direkt mit Acetyl bromid + AlCl_3 in *N,6(7)-Diacetyl-3-methylcarbasol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, umgewandelt wurde; Nachh aus Toluol + PAe.; F. 131°. — Durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 + A. ließ sich diese Verb. zum *3-Methyl-6(7)-acetylcarbasol* (VII.) verseifen; Krystallwarzen aus Toluol, die gegen 200° schm. — Beim Versehm. mit der 10-fachen Menge KOH lieferte die Diacetylverb. *3-Methylcarbasol-6(7)-carbonsäure* (VIII.); Krystallschuppen aus verd. A.; färbt sich gegen 220° dunkel u. wird bei 265° fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 378–86. 9/2. [17/1.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) STELSNER.

R. Stoermer, *Über das 1-Phenyl-5-methylpyrasol*. Wie Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3988; C. 1904. I. 171) bereits mitgeteilt hat, lassen sich *5-Pyrasolone* durch Erhitzen mit PBr₃ leicht zu *Pyrasolen* reduzieren: dieses Verf. gibt so gute Ausbeuten, daß es zur Zeit als die *bequemste Darstellungsmethode* für die letztgenannten Basen gelten muß. Sollten die Prodd. nicht völlig bromfrei sein, so entfernt man man das Halogen durch Behandeln mit Sn + HCl oder setzt dem zu erhitzenem Gemisch etwas gelben oder roten Phosphor zu. So gewinnt man z. B. 70–80%, der theoretischen Menge *1-Phenyl-3-methylpyrasol* (I.) durch Erhitzen von 20 g *1-Phenyl-3-methylpyrasolon-(5)* (II.) mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. PBr₃ u. 3–6 g amorphem P auf 220°. — Die nach dem Verf. von MICHAELIS u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 717; C. 1903. I. 776) jetzt leicht erhältlichen *3-Pyrasolone* werden von PBr₃ viel schwerer angegriffen als die 5-Isomeren; doch gelang es, das *1-Phenyl-5-methylpyrasolon-(3)* (III.) immerhin noch mit leidlicher Ausbeute in das *1-Phenyl-5-methylpyrasol-(3)* (IV.) umzuwandeln. Vf. erhielt die über das Pikrat gereinigte Base als chinolinartig riechendes Öl vom Kp. 263,5° (F. i. D.), das bei der Oxydation mit KMnO_4 die schon bekannte *1-Phenylpyrasol-3-carbonsäure* (F. 183°) lieferte. — Das

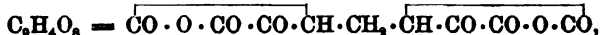


Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, scheidet sich aus A. + HCl in derben, tafelförmigen Krystallen vom F. 198–199° ab. — Au-Salz. Krystalle aus A. + HCl; F. 124 bis 125°. — Das Pikrat schm., aus Ä., dann aus A. umgel., bei 97–98°. — Das *Jodmethylat* fällt aus ziemlich viel A. in undeutlich federförmig verzweigten Krystallen aus, die sich beim Erhitzen im offenen Röhrchen verflüchtigen, ohne zu schm., in der geschlossenen Capillare aber den F. 256–257° zeigen. — Das *Jodäthylat* wird bei 208° flüssig.

Das beschriebene *1-Phenyl-5-methylpyrasol* ist schon mehrfach untersucht worden, doch stimmen die älteren Angaben nicht in allen Punkten überein. Nach dem BÜLOW u. SCHLESINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2891; 33. 3266; C. 98. II. 1111; 1901. I. 120) bereits darauf aufmerksam gemacht haben, daß das KROB-LAUBMANNsche Pyrasolderivat nicht einheitlich war, zeigt Vf. jetzt, daß auch die CLAISEN-ROOSENSche Base mit kleineren Mengen des isomeren *1-Phenyl-3-methylpyrasols* verunreinigt war, da bei der *Einw. von Acetonoxalsäure auf Phenylpyrasol* neben der zu erwartenden *1-Phenyl-5-methylpyrasol-3-carbonsäure* sich auch etwas *3-Methyl-5-carbonsäure* bildet, und demgemäß bei der Dest. der Base eine Gemisch von viel 5-Methylbase mit wenig 3-Methylbase gewonnen wird. Letztere weist man am besten durch fraktioniertes Umkrystallisieren des Pt-Salzes, für welches von CLAISEN und ROOSEN der F. 149° angegeben wurde, aus A. + konz. HCl nach; hierbei beobachtet man zunächst braunrote, bei 153° schm. Nadeln, die

leiten von NH_3 in die $0^\circ \text{ k. absol.}$ alkoh. Lsg. des wasserhaltigen oder wasserfreien Esters, gelbe Krystalle, F. 170° unter Zers., l. in W., unl. in A., Ä. und Bzl., wird durch FeCl_3 rot gefärbt. — *Dibenzylimid des Methylenbisoxalalessigäuredibenzylamids*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, aus 1 Mol. wasserfreiem Ester und 6 Mol. Benzylamin in äth. Lsg., Krystalle aus sd. Aceton, F. $216\text{--}217^\circ$, fast unl. in allen organischen Lösungsmitteln.

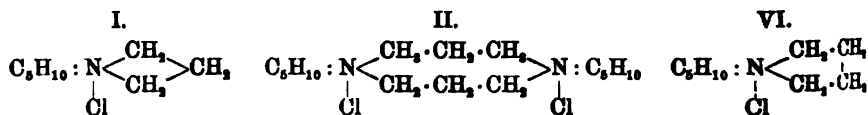
Methylenbisoxalalessigäuredianhydrid,



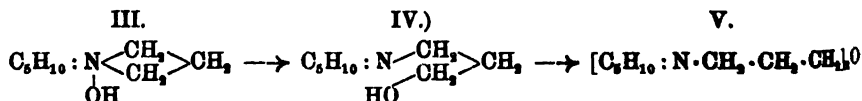
aus wasserhaltigem Ester u. der doppelten Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur, Krystalle aus PAe., ll. in Ä. u. Essigester, swl. in Bzl. In Berührung mit einer sehr kleinen Menge 0° k. W. geht das Dianhydrid rasch u. ohne Zers. in Lsg., um kurze Zeit darauf zu einem krystallinischen Hydrat zu erstarren. Auf dem Wege über dieses Hydrat, welches im Vakuum über H_2SO_4 sein Hydrat wasser allmählich wieder verliert, läßt sich das Dianhydrid leicht in Form eines weißen Krystallpulvers rein erhalten. In Ggw. von überschüssigem W., A. oder Anilin verwandelt sich das Dianhydrid, vor allem in der Hitze rasch in *Diketo-pimelinsäure*, bezw. deren *Diäthylester* oder *Dianilid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 21—32. 5/1. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

S. Gabriel u. J. Colman, *Über einige tertiäre und quartäre Basen aus Piperidin*. (II. Mitteilung.) HÖRLEIN u. KNEISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1429; C. 1906. I. 1666) haben ihre Ansicht, daß die bei der *Umlagerung des γ -Chlorpropylpiperidins*, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9$, entstehende quartäre Base an Stelle der von GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2388; C. 96. II. 1051) angenommenen Formel I. die Konstitution II. besitzt, auf das Verhalten des strittigen

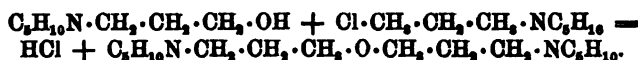


Chlorids gegen sd. starke KOH gestützt, wobei nach ihren Angaben, neben Piperidin, *N*-Allylpiperidin und Disoallyläther, auch Trimethylenpiperidin, $\text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9$, auftreten soll. — Bei ihrer Nacharbeitung der betreffenden Verss. haben Vff., wie bereits mitgeteilt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2375; C. 1906. II. 1288) — allerdings unter Anwendung etwas schwächerer KOH (ca. 50-, statt 60 bis 70%ig.) —, keines der von HÖRLEIN u. KNEISEL erwähnten Derivate wieder erhalten können, vielmehr beobachteten sie als Hauptprod. bei der Dest. des quartären Chlorids den γ -Dipiperidodipropyläther, $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$, neben einem zunächst zwischen $200\text{--}300^\circ$, bei der Refraktionierung vorwiegend bei 25° bis 240° übergelenden Anteil. Letzterer enthält, wie sich jetzt herausgestellt hat *N*- γ -Oxypropylpiperidin; hiernach erscheint es sicher, daß aus dem Trimethylpiperidylmethylchlorid unter der Einw. von starker KOH sich zunächst das Ammoniumhydroxyd III. bildet, welches sich alsbald zum *N*- γ -Oxypropylpiperidin (IV.) umlagert, das sich seinerseits zum Dipiperidodipropyläther (V.) anhydriert:



Für die Synthese der Base IV. wurde Piperidin mit der doppelten Menge Trimethylenchlorhydrin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, 1 Stunde erhitzt, der entstandene

Krystallbrei mit KOH übergossen und das sich abscheidende Öl fraktioniert. Das *N*- γ -Oxypropylpiperidin hat den $K_{p,100}$ 225—228°, ist mit W. mischbar und erteilt ihm stark alkal. Rk. — Chlorhydrat, hygroskopisches Krystallpulver aus A. und Aceton; F. 151°. — Au-Salz, $C_6H_{11}ON \cdot HAuCl_4$. Goldgelbe, sechseckige Tafeln; F. 69—70°; im Überschuß von $HAuCl_4$ l. — Bei 2-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 150° wandelte sich die Oxybase in γ -Chlorpropylpiperidin um. Nachdem nunmehr feststeht, daß bei der Einw. des sd. Kalis auf das quartäre Chlorid l. sich tatsächlich γ -Oxypropylpiperidin bildet, u. sich andererseits dasselbe Chlorid durch Hitze leicht in γ -Chlorpropylpiperidin umlagert, kann man die Entstehung des Dipiperidopropyläthers wie folgt formulieren:



Bei der B. des gleichen Äthers durch Erwärmen des Trimethylenpiperyliumhydroxyds tritt wahrscheinlich ebenfalls zunächst die γ -Oxybase auf, die in diesem Falle durch Abspaltung von H_2O den Dipiperidopropyläther liefert.

Es soll nunmehr geprüft werden, ob das Ringhomologe von I., das Chlorid VI., ebenfalls darstellbar ist, und ob sich die bekannten Unterschiede im Verhalten des γ -Chlor- u. des γ -Brompropylpiperidins auch bei den δ -Halogenobutylpiperidinen, $C_6H_{11}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hlg$, wiederfinden; als eine der für die betreffenden Synthesen erforderlichen Verbh. hat Ä. ALBERT das δ -Chlorbutylpiperidin bereits dargestellt, dessen Chlorhydrat, $C_6H_{11}NCl \cdot HCl$, aus Aceton in Krystallen vom F. 167° anschießt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 424—27. 9/2. [14/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

A. Simmer, *Über das Verhalten der Alkaloidsalze und anderer organischer Substanzen zu den Lösungsmitteln der Perforationsmethode, insbesondere Chloroform, sowie über Reduktionswirkungen der Alkaloide*. Die Beobachtung, daß bei der Extraktion in der toxikologischen Analyse viele Alkaloide, von denen man annahm, daß sie wegen ihrer starken Basizität ausschließlich aus der alkal. Lsg. übergingen, teilweise schon aus der sauren Lsg. von dem Chlf. u. den anderen Lösungsmitteln aufgenommen werden, hat den Vf. veranlaßt, sowohl die völlig neutralen Alkaloidsalze, als auch die sauren Lsgg. mit verschieden starkem Säuregehalt der Perforation durch eine Reihe von Lösungsmitteln zu unterwerfen. Im Anschluß hieran untersuchte Vf. auch das Verhalten einiger anderer, nicht basischer Körper, welche schon aus der sauren Lsg. meist völlig extrahiert werden, wie Cantharidin, Koussein, Santonin etc., wenn sie in alkal. Lsg. vorlagen. Weiter stellte Vf. Unterss. darüber an, wieweit bei der Behandlung der Alkaloide mit Chlf. sowohl dieses zersetzend auf jene einwirken, als auch umgekehrt das Extraktionsmittel durch die Pflanzenbasen eine Zers. erleiden kann, bei der HCl abgespalten wird. Endlich hat Vf. Verss. über Reduktionswrgg. der Alkaloide gegenüber $AgNO_3$, $AuCl_3$, $HgCl_2$, Eisensalze, $PtCl_4$, CrO_3 , HJO_3 , $KMnO_4$ und Kupferverbh. angestellt. Eine Wiedergabe der Resultate in Form eines kurzen Auszuges ist nicht möglich, weshalb wegen der Einzelheiten auf das Original oder die Diss., Straßburg 1906, verwiesen werden muß. (Arch. der Pharm. 244. 672—84. 31/12. [12/11.] 1906. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Die Chemie der Proteine und ihre Beziehungen zur Biologie*. Vortrag über Geschichte, gegenwärtigen Stand der Chemie, Systematik, Ab- und Aufbau der Eiweißkörper, über den Vergleich von natürlichen und künstlichen Peptiden, über den Zusammenhang zwischen Proteinen und Fermenten und über deren Rolle für Biologie, Medizin und für das wirtschaftliche Leben. — Der künst-

liche Aufbau von Peptiden ist bis zu einem Tetradekapeptid gelungen. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 35—56. Febr. [24/1.].) BLOCH.

H. Studel, *Über die Oxydation der Nucleinsäure*. 2. Mitteilung. (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 425; C. 1906. II. 1066). Bei Oxydation der Nucleinsäure des Fischspermas mit HNO_3 konnte Vf. eine S. von der Formel der Zuckersäure oder Schleimsäure als Barytsalz isolieren. Zus. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{Ba}$; II. in W., unl. in A., reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 538—39. 1912 [22/1.] Heidelberg. Physiol. Inst.) ROMA.

Physiologische Chemie.

M. Rakusin, *Über den Cholesteringehalt der Fette und Erdöle und den wahrscheinlichen Zusammenhang zwischen denselben*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1129—35. 2/2. Moskau. — C. 1906. II. 1651.) LUTZ.

Julius Stoklassa, *Über die glykolytischen Enzyme im Pflanzenorganismus. Unter Mitwirkung von Adolf Ernest und Karl Chocsenáký*. Im weiteren Verfolg seiner Unters. über die anaerobe Atmung verschiedener Samenpflanzen (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 622; Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 460; Zentr.-Bl. f. Physiol. 17. 435; PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 101. 311; Österr. Chem.-Ztg. 8. 273; C. 1903. I. 725. 846; 1904. I. 48, 467, 961; 1905. II. 264) gelang es Vf. nachzuweisen, daß bei der anaeroben Atmung der Zuckerrübe, sowie der Gurken, Kartoffeln, Bohnen als Hauptprodd. A. und CO_2 und daneben immer eine gewisse Menge Milchsäure sich bildet. Die anaerobe Atmung der verschiedenen Organe der Samenpflanzen geht in der Weise vor sich, daß aus der aus den Hexosen gebildeten Milchsäure A. und CO_2 und zwar, wie die Tabellen zeigen, in einem der alkoh. Gärung entsprechenden Mengenverhältnis entstehen; im wesentlichen ist demnach der anaerobe Stoffwechsel der untersuchten Organe mit der alkoh. Gärung identisch. — Ferner weist Vf. nach, daß die anaerobe Atmung der erfrorenen Organe der Samenpflanzen, und zwar des Blattwerkes, sowie der Wurzel der Zuckerrübe und der Knollen der Kartoffel eine alkoholische Gärung ist (vgl. PALLADIN und KOERTSCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 214; C. 1906. II. 616). Zymase und Lactacidase werden demnach durch das Gefrieren nicht zerstört, ihr Bestehen in voller Aktivität ist aber nur so kurz, daß sie nicht mehr isoliert werden können. Weiterhin werden Verss. mit Knochen- und Holzkohle angestellt. Durch vergleichende Atmungsverss. mit sterilisierter und nichtsterilisierter Stein- und Braunkohle, ferner durch Anwendung des Verf. von W. PALLADIN konnte Vf. den Nachweis liefern, daß die Abscheidung des CO_2 1. durch Autoxydation und 2. durch die enzymatische Wrkg. erfolgt. Die Abscheidung des Methans und des Wasserstoffes wird bloß durch die Peroxydase hervorgerufen. (Über die Einzelheiten der ausführlich geschilderten Verss. siehe Original.) Zum Schluß wird der Nachweis erbracht, daß aus den von Gewebeteilen und Zellen vollständig freien Pflanzensäften durch absol. A. u. Ä. gewonnenen Ndd. gärungserregende Enzyme enthalten. Diese Rohenzyme waren, wie die Verss. zeigen, befähigt, bei völliger Abwesenheit von Bakterien in Glucoselsgg. eine Milchsäure- und alkoh. Gärung hervorzurufen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 303—60. 26/1. 1907. [3/12. 1906.] Prag. Chem.-physiol. Versuchstat. an der K. K. böhm. techn. Hochschule.) ROMA.

Kintaro Oshima, *Die Bestandteile des Binsenmarks (Toshin)*. Vf. untersucht das Mark von *Juncus effusus* L. var. *decipicus* F. BUCH, welches in Japan als

Lampen- oder Kerzendocht benutzt wird. Die Zus. ist nachstehende: W. 7,15%, Asche 4,39%, Protein 1,73%, Fett 6,55%, Rohfaser 33,16%, N-freie Extraktstoffe 42,02%. Bei der Hydrolyse wurde Xylose und Arabinose festgestellt, was auf die Anwesenheit von Araban und Xylan schließen läßt. Diese Pentosane wurden bisher nur bei Gerste, Maismark, Holundermark u. bei Kirschgummi aufgefunden. Ebenso wurde die Anwesenheit von Methylpentosanen festgestellt. (Journ. of the Sapporo Agric. College 2. 87—96. 1906. Hokkaido. Agric. Experiment. Stat.; Sep. vom Vf.) BRAHM.

W. Fernet, *Über die Baktericide der Galle*. Frische Rindergalle wirkt auf Typhusbacillen entwicklungshemmend; die Baktericide der Galle wird durch Kochen nur teilweise zerstört. Galle wird zu einem für die Typhusbacillen relativ günstigen Nährboden, wenn ihr baktericider Einfluß auf irgend eine Weise unwirksam gemacht wird; dies geschieht z. B. auch durch Zusatz an und für sich ebenfalls baktericid wirkender Salicylsäure.

Bei der Prüfung von Desinfektionsmitteln ist zu beachten, daß zuweilen Bakterien in ihrer Entw. durch ein schon in Lag. befindliches Desinfektionsmittel erheblich stärker gehemmt werden, als wenn das Desinfektionsmittel in gleicher Konzentration erst nachträglich in der Bakterienaufschwemmung gel. wird. (Arch. f. Hyg. 60. 134—41. Straßburg i/E. Inst. f. Hyg. u. Bakteriöl.) PROSKAUER.

Wl. Gulewitsch, *Zur Kenntnis der Extraktionsstoffe der Muskeln*. 8. Mitteilung. *Über die Bildung des Histidins bei der Spaltung von Carnosin*. (Vergl. S. 413.) Bei der Aufspaltung des Carnosins durch Erwärmen mit Barythydrat konnte in den Spaltungsprod. eine Base aufgefunden werden, die durch Fällung mit Silbernitrat und Barythydrat isoliert wurde. Der entstandene Nd. wurde durch H₂S zers., eingedampft. Beim Erkalten schieden sich farblose, durchsichtige, längliche Tafeln aus, die aus h. W. umkrystallisiert wurden. Zus. (C₆H₆N₂O₂) u. Eigenschaften der Substanz stimmen mit der des Histidins überein. Vermutlich geht die Spaltung des Carnosins nach der Gleichung:



vor sich, wonach das Carnosin als Histidylalanin, resp. Alanylhistidin zu betrachten wäre. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 535—37. 19/2. [18/1.] Moskau. Mediz.-chem. Lab. der Univ.) RONA.

Eduard Hoke, *Über die Aufnahme des Kohlenoxyds durch das Nervensystem*. Trotz maximaler Sättigung des Blutes mit CO konnte im Gehirn des vergifteten Tieres nicht eine Spur dieses Gases nachgewiesen werden. Eine direkte Einwirkg. von CO auf das Gehirn ist somit ausgeschlossen, und die akute Vergiftung mit demselben als der Asphyxie völlig analog anzusehen. — Wrkg. des Leuchtgases scheint im Prinzip anders zu sein, als die Vergiftung mit reinem CO. — Vorvers. haben ergeben, daß das Gehirn eine wenn auch geringe und hinter dem Blut weit zurückstehende, doch deutliche Bindungsfähigkeit für CO besitzt. Lebersubstanz ist zur Bindung von CO nicht befähigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 201—6. 30/1. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) RONA.

S. Küttner, *Über den Einfluß des Lecithins auf die Wirkung der Verdauungsfermente*. Aus den Vers. geht hervor, daß das Lecithin in bestimmten Zusätzen die enzymatische Wrkg. des Magen-, resp. des Pankreassaftes fördert, in anderen hingegen versögert. Auf Pankreaslipase konnte eine fördernde Wrkg. des Lecithins

festgestellt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 472—96. 19/2. [8/1.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. für experim.-Medizin.)

ROSA.

S. G. Hedin, *Über die Aufnahme von Trypsin durch verschiedene Substanzen*. Vf. faßt zunächst die Resultate seiner Unterss. über Trypsin und Antitrypsin zusammen (vgl. Journ. of Physiol. 32. 390. 468; 34. 370; C. 1905. II. 561; 1906. II. 966). Antitrypsin (das mit Ammoniumsulfat dargestellte Serumalbumin) kann durch einen Überschuß von Trypsin gesättigt werden, hingegen ist es unmöglich, alles Trypsin durch einen Überschuß von Antikörper zu neutralisieren; dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß der Antikörper zunächst alles Trypsin adsorbiert, und daß das danach zugesetzte Casein einen geringen Teil davon an sich nimmt, worauf eine entsprechende Verdauung folgen muß. Wenn verschiedene Mengen Antikörper auf die gleiche Menge Trypsin einwirken, wird durch eine geringe Menge Antikörper verhältnismäßig mehr Trypsin neutralisiert als durch eine größere. — Wird dem Trypsin Knochenkohle zugegeben, so entwickelt letztere eine starke antitryptische Wrkg., und Digestionsverss. mit Casein in Ggw. der für das Neutralisieren angewandten Kohle zeigen, daß weitgehende Analogie im Zustandekommen dieser Wrkg. einerseits durch die Kohle, andererseits durch den tryptischen Antikörper besteht (vgl. Journ. of Biol. Chem. 1. 484). Das Neutralisieren des Trypsins durch Kohle wird durch zwei aufeinander folgende Prozesse bedingt: Aufnehmen des Trypsins durch die Kohle und Fixieren desselben. Das einfach aufgenommene Trypsin kann der Kohle durch Casein entzogen werden, das fixierte nicht mehr. Die Grenze zwischen beiden Zuständen ist nicht scharf; es hängt von der Stärke der Einw. des Caseins ab, wieviel Trypsin ausgesogen wird. In den Verss. (vgl. Journ. of Biol. Chem. 3) konnte nur 1—15% der ganzen aufgenommenen Trypsinmenge wiedergewonnen werden. — Sehr wahrscheinlich kommt die Wrkg. des Antikörpers, sowie die der Kohle durch Adsorption zustande. Die Regel, daß das Verhältnis zwischen der Konzentration der adsorbierten und der gelösten Menge bei zunehmender Totalmenge des ursprünglich gel. Stoffes abnimmt, gilt auch für das Trypsin, wenn man statt Konzentration von der Menge desselben spricht. Geringe Mengen von Trypsin werden durch Kohle wie durch Casein vollständig adsorbiert; durch größere Mengen wird Casein wie Kohle vollständig gesättigt. Die Konzentration des Trypsins scheint nur einen sehr geringen Einfluß auf die adsorbierte Menge auszuüben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 497—507. 19/2. [11/1.])

ROSA.

Edwin S. Faust, *Über das Ophiotoxin aus dem Gifte der ostindischen Brillenschlange, Cobra di Capello (Naja tripudans)*. Vf. ist es gelungen, den auf das Nervensystem wirkenden Bestandteil des Cobragiftes, in dessen Wrkgg. die Todesursache zu suchen ist, von den eiweißartigen Stoffen zu trennen. Diesen stickstofffreien Körper nennt Vf. *Ophiotoxin*. Als Ausgangsmaterial diente das getrocknete Gift der indischen Brillenschlange, *Naja tripudans*. Zur Darst. des Ophiotoxins werden 10 g eingetrocknetes Cobragift in 100 ccm W. gel. mit Essigsäure schwach angesäuert, dann auf dem Wasserbade 15 Min. auf 90—95° erhitzt, während man gleichzeitig Kochsalz bis zur Sättigung einträgt. Das auf dem Filter gesammelte ausgeschiedene Eiweiß ist nach einmaligem Auswaschen mit Wasser vollkommen wirkungslos; das hellgelb gefärbte Filtrat von geronnenem Eiweiß ist ebenso wirksam wie die ursprüngliche Giftlg. und enthält neben dem Ophiotoxin noch andere die Biuretrk. gebende Stoffe. Das Filtrat wird bis zur Chlorfreiheit dialysiert (das Ophiotoxin dialysiert nicht), dann im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur über H_2SO_4 auf etwa 50 ccm gebracht. Die eingeeengte, filtrierte Fl. wird vorsichtig mit einer 10%ig. Lsg. von Metaphosphorsäure versetzt. Die von dem Metaphosphor-

säurend. abfiltrierte Fl. ist blutetfrei und äußert wirksam. Aus den in schwach metaphosphorsauren Legg. (andere Säuren sind ungeeignet) auf 10—15 ccm eingedampften Legg. des Ophiotoxins fällt A. die wirksame Substanz in Form grober, weißer Flocken, diese wiederholt in W. gel. und mit A. gefällt, dann im Vakuum über H_2SO_4 bei 35—40° getrocknet. Die Substanz enthält keinen Stickstoff; Schwefel und Phosphor sind nicht nachzuweisen. Löst sich sehr langsam in W. — Die wss. Legg. ist bei intravenöser Einverleibung sehr wirksam. Zusatz von NaOH zu den wss. Legg. macht das Ophiotoxin bald unwirksam. Zus. $C_{17}H_{24}O_{12}$. Die wss. Legg. reagieren auf Lackmus sehr schwach sauer, Natriumcarbonat wird durch Ophiotoxin nicht zerlegt. Wird aus den wss. Legg. durch Sättigung mit Ammoniumsulfat ausgeschieden; NaCl und Na_2SO_4 fällen es dagegen nicht; Cu, Pb, Hg fällen es in alkal., nicht aber in saurer Legg. Das Ophiotoxin ist kein Glucosid, jedenfalls enthält es keine unmittelbar nachweisbare reduzierende Kohlehydratgruppe.

Die nach intravenöser Injektion von reinem Ophiotoxin beobachteten Wrkgg. stimmen vollkommen mit den Erscheinungen überein, welche nach dem Bisse von Cobra und nach subcutaner Injektion von eingetrocknetem, nativem Cobragift beobachtet worden sind. Es wirkt nach seiner Resorption auf das Nervensystem, vor allem auf die Respirationszentren. Der Tod erfolgt beim Warmblüter durch Respirationstillstand, während beim Frosche die allgemeine Lähmung des Zentralnervensystems mit einer curarinartigen Lähmung der motorischen Endapparate einhergeht. Die Vergiftungserscheinungen gleichen sowohl beim Warm- wie beim Kaltblüter denjenigen einer fortschreitenden allgemeinen Parese und schließlich allgemeiner Paralyse. Die Wirksamkeit des reinen Ophiotoxins übertrifft die des nativen Cobragiftes um etwa das Fünffache. — Nach subcutaner Injektion von Ophiotoxin gleicht die Vergiftung der nach intravenöser Einverleibung, nur ist der Verlauf ein langsamer. Von der normalen Magen- und Darmschleimhaut wird das Ophiotoxin nicht resorbiert. Bei genügend langer Wirkungsdauer vermag das reine Ophiotoxin die roten Blutkörperchen gewisser Tierarten, wenigstens im Reagensglase, zu lösen. — Es erscheint berechtigt, das Ophiotoxin als ein tierisches *Sapotoxin* anzusprechen und dasselbe in die pharmakologische Gruppe der Sapotoxine einzureihen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 236—59. 30/1. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmakologie.)

ROMA.

Th. Bokorny, *Die Kontaktwirkungen in der biologischen Chemie. Enzym und Plasma*. Ausgehend von der Definition der Kontaktwrkgg. oder der katalytischen Prozesse, welche GORUP-BESANZ in seinem Lehrbuch gibt, geht Vf. besonders auf die sog. organischen Katalysatoren oder Fermente u. deren Wrkgg. ein. Die Oxydation von A. zu Essigsäure, der Zerfall von ameisensaurem Kalk in $CaCO_3$, CO_2 u. H_2 , die Zers. von H_2O_2 wird besprochen, einmal hervorgerufen durch organische Fermente und ebenso durch anorganische Katalysatoren. Vf. findet die Übereinstimmung zwischen letzteren und Fermenten nicht allzu groß und hält es für falsch, von anorganischen Fermenten zu sprechen, da es bei letzteren keinen lebenden und toten Zustand gibt.

Vf. bespricht des weiteren die Vorgänge der Sauerstoffatmung, die auch den katalytischen Vorgängen zuzurechnen ist, desgleichen die Assimilationsvorgänge, wobei die Kohlensäureassimilation unter Mitwrk. des Katalysators Chloroplasten vor sich geht. Auch die Eiweißbildung scheint auf der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Plasmen zu beruhen. Das Protoplasma ist ein eigenartiger Katalysator, da dasselbe aus jeglicher N-Quelle Eiweiß bildet, während sonst ein Katalysator nur eine einzelne bestimmte Substanz in bestimmte Art umzuwandeln vermag. Nach Ansicht Vfs. ist mit der Annahme, die chemische Umwandlung der Substanz in lebenden Zellen gehören in das Gebiet der Kontaktchemie, wenig gewonnen, da

noch eine ganze Reihe von Fragen der Erklärung bedürfen. (Chem.-Ztg. 31. 139 bis 141. 9/2.) BRAUN

A. Boekelman u. J. Ph. Staal, *Zur Kenntnis der Kalkausscheidung im Harn*. Unters. an Menschen mit gesunden Darm- und Nierenfunktionen zeigen zunächst, daß die Phosphorsäureausscheidung von der Nahrung ziemlich unabhängig ist. Im allgemeinen gehen die täglichen Schwankungen der Phosphorsäureausscheidung mit denen der Kalkausscheidung parallel. Dagegen zeigen die Kalkausscheidungen eine große Abhängigkeit von der Nahrung. Bei allen Versuchspersonen stieg die Kalkausscheidung während der kalkarmen Nahrung an und sank während der Milchnahrung. Zusatz von Kreide vermehrt die Ausscheidung des Harnkalks, ohne jedoch der Ausscheidung bei kalkarmer Nahrung gleich zu kommen; Zugabe von Phosphorsäure geht mit einer Erniedrigung des Harnkalks einher. Zusammenhang zwischen der Diurese und der Ausscheidung von Kalk und Phosphorsäure konnte nicht wahrgenommen werden. Zugabe organischen Kalks scheint die Resorption der Phosphorsäure nicht zu beeinflussen. Bei den Versuchspersonen wechselten bei gemischter Nahrung die ausgeschiedenen Kalkmengen von 9 bis 20% der Kalkzufuhr, während bei kalkarmer Diät diese Werte beträchtlich höher (50—70%), bei Milchdiät geringer (3—7,5%) sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmac. 56. 280—83. 30/1. Utrecht. Lab. des St. Andreaskrankenhauses.) ROMA.

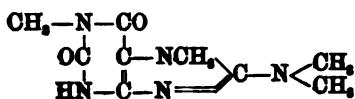
Schwenkenbecher und Spitta, *Über die Ausscheidung von Kochsalz und Stickstoff durch die Haut*. Die durch die Haut zur Ausscheidung gelangenden NaCl- und N-Mengen sind annähernd gleich groß; sie betragen beim gesunden im Bett liegenden Menschen für 24 Stdn. ca. $\frac{1}{2}$ g. Bei den mit starken Schweißen einhergehenden Krankheiten steigt die Chloridabgabe der Haut; doch überschreitet sie nicht die Menge von 1 g NaCl pro Tag. — Der „insensible“ Schweiß besitzt eine sehr geringe NaCl-Konzentration (ca. 0,06%). Erst bei gesteigerter Hautdrüsentätigkeit nimmt diese bis zu 0,3% zu. Bei profuser Sekretion (hervorgeufen durch Wärme, Pilocarpin oder krankhafte Vorgänge) nimmt der Salzgehalt erheblich, bis zu 0,05%, ab. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmac. 56. 284—300. 30/1. Straßburg. Mediz. Klinik.) ROMA.

Ch. Inagaki, *Über den chemischen Mechanismus der Eiweißassimilation*. Vf. prüfte Leukocyten, dann die Zellsubstanz aus Knochenmark, ferner das aus der Thymusdrüse gewonnene Nucleohiston auf ihre Aufnahmefähigkeit für Albumosen. Die Vers. (bestiglich Einzelheiten cf. Original) ergeben, daß das Nucleohiston mit den Albumosen sich salzartig verbindet, solange es in freiem oder dissoziiertem Zustande ist, woraus folgt, daß die im Körper selbst gebildeten oder künstlich in den Blutkreislauf hineingebrachten Albumosen von den Zellsubstanzen aufgenommen oder fixiert werden können. Im Blutplasma konnte bei der vom Vf. gewählten Versuchsanordnung weder Verbindungs-, noch Restitutionsfähigkeit bei seiner Einwirkung auf die dem Blutkreislaufe zugeführten Albumosen nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 449—71. 19/2. [1/1.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) ROMA.

Oscar Adler, *Wirkung der Glyoxylsäure auf den Tierkörper*. Die zu den Untersuchungen verwendete Glyoxylsäure wurde in neutraler Lsg. als Na-Salz den Tieren (Hund) verabreicht. Das Bild der subakuten und chronischen Glyoxylatvergiftung erinnert an die mit Oxalsäure: Eiweißhaltiger Harn, apathischer Zustand der vergifteten Tiere, Muskelsuckungen, klonische und tonische Krämpfe; ferner finden sich die Harnkanälchen dicht von Krystallen von oxalsaurem Calcium gefüllt. Bei akuten Vergiftungen durch intravenöse Infusion tritt die direkte Wrkg. der Glyoxylsäure

nervor: eigenartige Herzerseheinungen, Verlangsamung der Herzaktion unter allnählichem Absinken des Blutdruckes, vorübergehender Atmungsstillstand. — Etwa eine Stunde nach beendeter Infusion konnte Glyoxylsäure weder im Herablute, noch auch in Niere u. Milz nachgewiesen werden; zur selben Zeit war die Säure in der Leber deutlich nachweisbar. In keinem Falle konnte bei subcutaner oder nach stomachaler Eingabe die Glyoxylsäure mit Sicherheit im Harn nachgewiesen werden. Eine vermehrte Oxalatausscheidung nach Glyoxylsäurezufuhr konnte beobachtet werden; die Zunahme an Oxalsäure im Verhältnis zur Menge der eingeführten Glyoxylsäure ist gering. Die Oxalsäure wird jedoch zum größten Teil im Körper zurückgehalten, und die im Harn gefundenen Werte können nicht als ein Maß für die wirklich gebildeten Mengen betrachtet werden. — Aus verd. (2–3%) wss. Lsgg. — wie aus dem Harn — ist Glyoxylsäure mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 207–35. 30/1. Prag. Pharmakol. Inst. der Univ.)
ROMA.

J. Forschbach u. S. Weber, *Das Dimethylaminoparaxanthin, seine diuretische Wirksamkeit und sein Abbau im Organismus des Menschen*. Vff. prüften die Wirksamkeit des 1,7-Dimethyl-8-dimethylaminocanthins („Paraxin“) von der nebenstehen-



den Konstitutionsformel als Diuretikum. In Dosen von 1–4 g pro die konnte eine gute, häufig eine recht energische Diurese, die der Wrkg. des Theophyllins und der des Dinretins mindestens gleichwertig ist, hervor-

zurufen. Die manchmal beobachteten Nebenwirkgg. (gastrische Beschwerden, selten Schwindelgefühl) sind schwächer als die des Theophyllins. Das Paraxin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$, bildet schneeweiße, aus langen verfilten Nadeln bestehende lockere Massen. Wl. in k., ll. in h. W. — Bei Ggw. sehr geringer Mengen NaOH, NH_3 , Na_2CO_3 erfolgt außerordentlich leicht Lsg. Durch Neutralisation der alkal. Lsg. fällt es unvollständig. Verd. Säuren lösen es in der Wärme leicht; konz. HCl bereits in der Kälte. F. 228° unter Sublimation. Gibt Ag- und Cu-Sals; mit starken Laugen in W. ll. Alkalisalze. Mit starker HNO_3 schwache Murexidrk. Durch H_2SO_4 -Spaltung im zugeschmolzenen Rohr ließ sich Sarkosin als Cu-Sals isolieren. — Aus dem Urin der meisten mit Paraxin behandelten fielen glitzernde farblose Blättchen aus, die durch Lösen in NaOH und schwaches Ansäuern mit Essigsäure umkrystallisiert wurden. Die Substanz ist swl. in k., leichter l. in h. W. — Ll. in fixen Alkalien, durch Neutralisieren vollständig fällbar. Löslichkeit in Na_2CO_3 ist gering, größer in verd. Säuren. Fast unl. in konz. HCl. F. oberhalb 319° . Mit konz. HCl keine, dagegen beim Abdampfen mit KClO_4 u. HCl stark posit. Murexidrk. Zus. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$. Gegen Säuren zeigt der Körper bedeutend größere Widerstandsfähigkeit als Paraxin. Erst nach 24-stündiger Einwirkung von H_2SO_4 bei $180\text{--}185^\circ$ im zugeschmolzenen Rohre konnte Sarkosin als Cu-Sals gewonnen werden. Ferner wurden 0,6 g des Stoffwechselprod. mit 20 ccm 20% HCl versetzt und dann im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Std. 0,5 g KClO_4 unter Eiskühlung eingetragen. Klare Lsg. trat erst beim Einengen unter vermindertem Druck ein. Nach Neutralisation wurde das Reaktionsgemisch mit A. extrahiert, der Abdampfrückstand mit W. aufgenommen u. mit Pikrinsäure gefällt. Es fielen eine geringe Menge Krystalle, lange, gelbe Tafeln, nicht swl. in W. und A., unl. in Ä. F. 179° . Zus. (C 35,6%, N 26,57%, H 4,54%) läßt sowohl ein Dimethyl- als ein Trimethylguanidinpikrat zu. Vff. schließen aus den Vers., daß die drei Methylgruppen des Stoffwechselprod. in der 7. und 8. Stellung des Purinkernes stehen. Das Prod. ist ein 7-Methyl-8-dimethylamino-2,6-dioxyypurin. Es besitzt eine außerordentlich starke diuretische Wirksamkeit für das Kaninchen; die harntreibende Kraft war über doppelt so groß, als bei dem methylärmeren Par-

Gärungschemie und Bakteriologie.

Henri Van Laer, Über einige durch Borate erzeugte Koagulationserscheinungen. (Agglutination der Hefe.) Zweite Mitteilung. Im Anschluß an frühere Verss. (Bull. Soc. Chim. Belgique 19. 31—47; C. 1906. II. 1639) teilt Vf. neue Beobachtungen mit. Bei gewissen Hefen tritt die Erscheinung der Dekoagulation so rasch ein, daß die Best. der kritischen Dose der Koagulation, die durch die Anzahl cem einer Lag., die im $1 \frac{1}{100}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ enthielt, ausgedrückt wird, schwierig ist. Wenn man Hefe durch Hitze abtötet, so steigt die kritische Koagulationsdosis. Die erhaltenen Klumpen sind größer und setzen sich um so schneller ab, je stärker die Konzentration der angewandten Lag. ist. Bei der Aufbewahrung von abgetöteter Hefe unter Ausschluß von Mikrobeninfektion verändern sich die Zellbestandteile. Es bilden sich antikoagulierend wirkende SS., welche die kritische Koagulationsdosis erhöhen. Dieselben finden sich in der umgebenden Fl. Die Stärke der Borawrk. gegenüber der abgetöteten Hefe steigt mit der Zunahme der alkal. Rk. Man kann durch steigende Sodamengen die zur Flockenbildung benötigte Borsäuremenge herabsetzen. Unterhalb einer gewissen Sodamenge gibt es für das bloße Auge keine sichtbare Koagulation. Bei stärkeren Sodagaben ist die Fällung immer eine unvollständige und macht ein Überschuß Borsäure diese nicht vollständiger. Bei genügender Alkalität findet eine vollständige Fällung bei Ggw. von sehr geringen Borsäuremengen statt. Bei Steigerung der Borsäuredosis vergrößern sich die Klumpen u. ebenso die Festigkeit der Ndd. Sobald der erste Tropfen der Borsäure mit der alkal. Hefeaufschüttlung in Kontakt kommt, findet schon eine starke Einw. auf die Zellen statt, lange bevor die Fällung dem Auge sichtbar wird. Die kritische Dosis der Koagulation zeigt nur die Menge der Borsäure an, bei welcher die Klumpen genügend groß sind, um dem Auge sichtbar zu werden. Eine schwächere Base als Soda, z. B. NH_3 , wirkt ebenso. In verd. Legg. jedoch, die getrennt äquivalente Mengen der beiden Alkalien enthalten, gibt NH_3 keine sichtbare Flockenbildung, während die Sodawrk. sehr deutlich ist. Die sich absetzenden Massen sind bei der schwächeren Base weniger fest, auch ist deren Dekoagulation unter dem Einfluß verd. SS. eine leichtere. (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 277—88. Aug. 1906.)
BRAHM.

Jean Efferont, Über die chemische Wirkung der Sporen. Die Bakteriensporen können in einen Zustand übergeführt werden, in welchen sie sich die Fähigkeit, Enzyme zu bilden, bewahren, auch wenn sie sonst die Eigenschaften lebender Zellen eingebüßt zu haben scheinen. Die chemische Umsetzung in Milch, Bier, Wein, nach der Sterilisation muß wenigstens zum Teil den in ihrer Entw. gehinderten Bakteriensporen zugeschrieben werden. Die Sporen des *Bacillus subtilis* können eine große Menge Amylase u. Peptase erzeugen. Diese B. von Enzymen durch die Sporen wächst im Verhältnis zu der Schwierigkeit, die ihrer Entw. sich entgegenstellt, und scheint ihr Maximum in dem Momente zu erreichen, wo die Spore die völlige Sterilität übersteht. Die verflüssigende u. versückernde Wrk. in Nährflüssigkeiten entwickelt sich bei fortdauernder Ggw. der Sporen von *Bac. subtilis* u. nicht, wie man neuerdings zu beweisen bemüht war, durch die Erscheinung künstlicher Diastasen. Wegen des starken diastatischen Vermögens dieser Sporen spielen sie eine wichtige Rolle bei den Verdauungsvorgängen, sumal ihr V. in der Nahrung ein konstantes zu nennen ist. (Moniteur scient. [4] 21. I. 81—87. Febr.) PROSK.

Leo Müller, *Vergleichende Untersuchungen über Milchsäurebakterien (des Typus Güntheri) verschiedener Herkunft, nebst Beitrag zur Frage der Stellung dieser Organismen zu den typischen Streptokokken.* Die in der Arbeit beschriebenen Stämme des Bact. Güntheri L. und N. zeigen unter sich weder in kultureller, noch in morphologischer Hinsicht durchgreifende Unterschiede. Eine Ausnahme macht der Stamm aus „Sauerbrut der Bienen“, welcher als eine verflüssigende Paralleelform des nicht verflüssigenden Bact. Güntheri aufzufassen ist. Bestiglich des Verhaltens gegenüber verschiedenen Kohlehydraten haben die Güntheri-Stämme verschiedener Herkunft keine strengen Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Am meisten Aussicht für diagnostische Verwertung bieten weitere vergleichende Gärverss. mit Lactose, Maltose u. Saccharose. Eine Beeinflussung des Säureproduktionsvermögens durch die fortgesetzte Züchtung auf zweckmäßig ausgewählten Nährböden ist möglich sowohl im Sinne einer Steigerung, als im Sinne einer Abschwächung. Doch sind die in den Verss. erreichten Ausschläge verhältnismäßig gering u. sprechen dafür, daß im ganzen der Grad der physiologischen Wirksamkeit, den ein Stamm bei seiner Isolierung aus der natürlichen Unterlage zeigt, bei seiner Weiterzüchtung mehr oder weniger festgehalten wird.

Zwischen dem Bact. Güntheri u. dem Streptococcus agalactiae Ad. besteht eine Verwandtschaft, indem das kulturelle Verhalten u. das Vermögen, aus verschiedenen Zuckerarten S. zu bilden, bei beiden Organismen ungefähr dasselbe ist. Diese Anschauung erhält eine weitere Stütze durch die Tatsache, daß unter bestimmten Züchtungsverhältnissen die genannten Streptokokken in Formen auftreten, die sie von dem gewöhnlichen Bact. Güntheri nicht unterscheiden lassen. Umgekehrt ist für das letztere das Auftreten in streptokokkenähnlichen Zellverbänden keine Seltenheit. Hieraus erklären sich die in der Literatur vielfach festzustellenden Verwechslungen der gemeinen Milchsäurebakterien mit den Streptokokken.

Die Voraussetzung, daß in den pathogenen Streptokokken an parasitische Verhältnisse angepaßte Milchsäurebakterien (Bact. Güntheri) vorliegen, deckt sich mit den Befunden des Vfs. insofern, als es bei verschiedenen (Galt) Streptokokkenstämmen in deutlich verschiedenem Grade gelungen ist, eine Überführung in Formen, die denen des Bact. Güntheri entsprechen, zu bewerkstelligen. Wenn ein Verwandtschaftsverhältnis in gedeutetem Sinne besteht, so ist es durchaus erklärlich, wenn man pathogenen Rassen begegnet, die sich in verschiedenen Abständen von der Stammform befinden, oder die verschiedene Grade der Konstanz ihrer Eigenschaften erworben haben. (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 468—79. 7/12. 627 bis 643. 28/12. 1906. 713—15. 16/1. 1907. Zürich. Landw.-bakter. Lab. eidgen. Polytechn.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Baehr, *Trinkwasserbeurteilung und Trinkwasserversorgung bei der Feldarmee.* Vf. stellt die Punkte zusammen, die für die Beurteilung eines W. vom hygienischen Standpunkte aus ins Auge gefaßt werden müssen, und erörtert die Anwendung der bakteriologischen Unters. für diesen Zweck. Darauf werden die verschiedenen Verff. der Trinkwassersterilisierung durch Chemikalien, insbesondere Hypochlorite und Ozon, durch Filtration und Siedehitze unter Anführung der in neuester Zeit dafür empfohlenen Apparate beschrieben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 113—44. Halle. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Wandel, *Zur Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung.* Vf. beschreibt die pathologisch-anatomischen Veränderungen bei der Lysolvergiftung, die sich haupt-

sächlich in einer Schädigung der Zellen am Orte der Applikation und auf dem Resorptionswege, sowie in einer Schädigung des Blutes äußern. Bei der Fixierung der Kresole fällt der Hauptanteil der Leber zu; hohe Kresolwerte werden auch in der Milz gefunden. Die Toleranz der Kresole ist unter anderem abhängig von dem in der Leber zur Bindung der Kresole vorhandenen Material, in zweiter Linie proportional der Gallenabsonderung, durch welche außerordentlich große Mengen von Kresolen aus der Leber entfernt und in den Darm übergeführt werden. Aus diesem kommen sie von neuem zur Resorption und in dünnerer Konzentration zum Paarungsprozeß in der Leber. Die Galle scheint die Kresole hauptsächlich in ungebundener Form zu enthalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 161—85. 30/1. Kiel. Mediz. Univ.-Klinik.) ROMA.

Oldrich Miäkovaleý, *Über Sarcinen, welche Bierkrankheiten verursachen.* Zum Studium wählte Vf. böhmische Biere von Pilsener Typus, zur Isolation die CLAUSSENSche Methode und als Versuchsobjekte *Pediococcus* A, B und F. Stärketeilchen übten keinen merkbaren Einfluß auf das Sarcinewachstum aus; die Würsen mit Stärkereaktion klärten sich nur schwieriger. Die N-haltigen Stoffe der Würse sind jedoch für das Wachstum von Bedeutung. Die Acidität war in den Würsen vom „Pepton“-Typus gesteigerter als in denen vom „Amide“-Typus. Im Anfange der Gärung wächst die Gesamtacidität bedeutend schneller als später u. steigt ununterbrochen. Die Menge der flüchtigen SS. ist gering; bei *Pediococcus* A schwankt die Menge, bei den beiden anderen steigt sie langsam.

Der Charakter einer Sarcinakrankheit ist sehr von der chemischen Zusammensetzung der Würse, resp. des Bieres abhängig. Da Hefewasser für die Züchtung von *Pediokokken* mit Vorteil verwendet wird, so stellte Vf. einige Unters. darüber an, welche von den in den Hefezellen enthaltenen N-haltigen Substanzen durch *Pediokokken* verbraucht werden können. Die Hefenucleinsäure erwies sich dabei als die Substanz, welche — wie dies schon für andere Organismen erwiesen ist — auch von *Pediokokken* verlegt werden kann. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 81—85. 8/2. 104—8. 16/2. Prag. Mykolog. Inst. f. Gärungind. a. d. K. K. böhm. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

W. Bremer, *Hat der Gehalt des Weizenmehles an wasserlöslichem Stickstoff einen Einfluß auf seinen Backwert?* Zur Entscheidung der Frage, ob die wasserl. N-Verbb. einen Einfluß auf das Gelingen des Gebäcks ausüben, untersuchte Vf. eine größere Zahl Weizenmehle verschiedener Herkunft auf die Beschaffenheit des davon gebildeten Teiges und des daraus gewonnenen Klebers und fand, wie aus den Tabellen im Original zu ersehen ist, daß der wasserl. N keinen Einfluß auf die Backfähigkeit des Mehles ausübt, daß aber der Kleber für die Bewertung des Mehles in erster Linie in Betracht zu ziehen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 69—74. 15/1. Dresden-Plauen. Lab. der Hofmühle [Inhaber: Th. u. E. BIENERT].)

DITTRICH.

W. Ludwig, *Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Marmeladen.* Neben Marmeladen ausgezeichneter Qualität finden sich im Handel manchmal auch solche, welche aus minderwertigen Stoffen zusammengeköcht sind und mit einer Marmelade nicht viel mehr als die Konsistenz gemein haben. Um nun einen Anhalt über die Anforderungen an reine Marmeladen zu bekommen, stellte Vf. sich eine Anzahl Marmeladen selbst her und analysierte sie. Den Angaben von JUCKENACK (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 26; C. 1904. II. 735) folgend, bestimmte er den Trockenrückstand, die in W. unl. Bestandteile und den Gesamtsucker, um daraus den wasserl. und den zuckerfreien Extrakt zu berechnen; ferner ermittelte er die S., die Mineralbestandteile und die Alkalität desselben, die Gesamtphosphor-

säure und endlich die spezifische Drehung der Marmelade und des l. Extrakts. Aus den in Tabellen (s. Original) zusammengestellten Resultaten ist zu ersehen, daß ein Zusatz von dem stark wasserhaltigen Äpfelmark den Wassergehalt einer Mischmarmelade, bestehend aus reiner Marmelade und Äpfelmark, erhöht, und daß Zusätze der rückstandreichen Himbeerrückstände und Himbeerkerne die Menge unl. Stoffe erhöhen, ohne daß es durch gleichzeitige Zugabe von Äpfelmark und Himbeerrückständen möglich wäre, diese Störungen auszugleichen; gleichzeitig setzen diese Stoffe die Alkalität der Asche herab. Die Werte der Mineralbestandteile, sowie der Gesamtsäure geben keinen Anhalt zur Erkennung von Verfälschungen. Bei reinen Marmeladen ist ferner die Löslichkeit der Asche und die Alkalität der wasserl. Asche eine sehr große im Gegensatz zu Marmeladen aus Himbeerrückständen und Himbeerkerne. Die Prüfung der zuckerfreien Bestandteile gab ebenfalls Hinweise auf Erkennung von Verfälschungen. Im allgemeinen sind nach den Unters. des Vf. zur Erkennung fremder Stoffe in Marmeladen, insbesondere von Himbeerkerne, Himbeerrückständen und Äpfelmark, die in W. unl. Stoffe, die Alkalität der Asche, die Säure, die Abnahme der wasserl. Asche und Alkalität gegenüber der Gesamtasche und Gesamtalkalität von Bedeutung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 5—15. 1/1. Leipz. Chem. Unters.-Anstalt der Stadt.)

DITTRICH.

Wilhelm Plahl, *Über Heidelbeersäfte und eine darin unter bestimmten Verhältnissen auftretende Reaktion*. Die Unters. von Heidelbeersäften, welche Vf. selbst gepreßt hatte, ergab folgendes Resultat: Extrakt 3,94—9,51 g, Asche 0,247—0,313 g, Gesamtsäure (com n. Lange) 15,52—18,94, flüchtige S. (Essigsäure) 0,015—0,176 g, Alkalität der Asche (com n. S.): Gesamtasche 3,05—3,41, wasserl. Asche 2,24—2,50, wasserunl. Asche 0,74—0,96 in 100 g; Alkalitätszahl 10,6—18,5, A. = 0—1,89 Gew.-%.

Bei der Vorbereitung zur Polarisierung eines Heidelbeersaftes trat nach Ausfällen mit Bleiessig, Filtration des Nd., Entfernen des Pb durch Na₂SO₄ beim Erwärmen des jetzt wasserklaren Filtrats mit HCl — zur Inversion — auf 67—70° eine allmählich immer stärker werdende Blaufärbung ein; dieselbe Rk. gab auch ein aus getrockneten Blaubeeren hergestellter Saft, sowie Säfte von Preisel- und Moosbeeren. Durch A. läßt sich der Körper, welcher diese Rk. gibt, den Beeren entziehen, nicht aber durch Ä., er scheint glucosidartiger Natur zu sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 1—5. 1/1. Prag. K. K. allgem. Unters.-Anstalt für Lebensmittel [Deutsche Univ.])

DITTRICH.

Medizinische Chemie.

Ph. Shaffer, *Stoffwechseluntersuchungen an einer Frau mit permanenter Gallenstase*. Vf. stellte Vers. an, ob das Fehlen der Galle den Stoffwechsel beeinträchtigt, und ob durch Zugaben von Galle sich derselbe normal gestalten läßt. Mit Ausnahme der schwachen Fettabsorption und der erhöhten Ausscheidung von Indican und Ammoniak wurde der Stoffwechsel normal gefunden. Bestätigend der Beziehungen des Gehaltes an neutralem Schwefel im Harn u. dem Taurin der Galle ließ sich nachweisen, daß normalerweise das Taurin nicht die Quelle des neutralen Harnschwefels ist. Der Fettverlust durch die Faeces war hoch u. ließ sich durch Injektion von Galle oder Einnahme von Ochsen-galle nicht herabmindern. Die Zus. der Galle wird durch den Proteingehalt der Nahrung nicht geändert. Galleninjektionen oder Einnahme von Ochsen-galle erhöhen die Gallensekretion. (Amer. Journ. Physiol. 17. 362—91. 1/12. 1906. New-York. CORNELL Univ. Medical College. Depart. of Experiment. Pathol.)

BRAHM.

F. H. McCrudden, *Der Einfluß der Kastration auf den Stoffwechsel bei Osteomalacie*. Vf. teilt die Ergebnisse eines Stoffwechselsvers. bei Osteomalacie nach Kastration mit. Die Resultate ähneln denen von GOLDTHWAIT, PAINTER, OGGOOD und MCCRUDDEN (Amer. Journ. Physiol. 14. 389; C. 1906. II. 1815) festgestellten. Der Verlust an Kalk wird wieder bestätigt. Die tägliche Ausscheidung betrug 0,284 g. Die Mg-Ausscheidung ist schwach vermindert im Harn, während die Ausscheidung in den Faeces sich verdoppelt hat. Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen wurde keine Schwefelretention konstatiert, dagegen eine Stickstoff- u. Phosphorretention. (Amer. Journ. Physiol. 17. 211—17. 1/11. 1906. HARVARD Medical School. Lab. of Biolog. Chem.) BRAHM.

Maurice Nioloux, *Über Äthernästhesie; Vergleich mit Chloroformanästhesie*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 163. 303; C. 1906. I. 597. 775.) Die absoluten Äthermengen im Blute während der Äthernarkose sind größer (130—140 mg in 100 ccm) als die absoluten Chlf.-Mengen während der Anästhesie mit Chlf. Ä. wird relativ schneller ausgeschieden als Chlf. — Der Ä. verteilt sich in gleicher Weise auf Plasma und Blutkörperchen; Chlf. hingegen hat eine ausgesprochene Affinität zu den Blutkörperchen, indem 7—8-mal mehr darin als im Plasma enthalten ist. In der Äthernarkose sind die im Gehirn und in der Medulla fixierten Mengen gleich (ca. 160 mg in 100 g Gewebe), beim Chlf. enthält letztere 1,5-mal mehr Chlf. als das Gehirn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 341—44. [11/2.] RONA.

A. Loewy u. C. Neuberg, *Über Cystinurie. 2. Mitteilung*. In Weiterführung der Unters. über den Aminosäurenstoffwechsel bei Cystinurie (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 338; C. 1906. I. 273) konnten Vf. zunächst an demselben Kranken, an dem die früheren Unters. angestellt wurden, feststellen, daß verabreichtes Glykokoll ebensowenig wie die übrigen Aminosäuren völlig verbrannt wurde; ca. 20% der eingeführten Menge wurden wieder ausgeschieden. Ebenso verhielten sich die überwiegend aus Aminosäuren bestehenden pankreatischen Verdauungsprodd. des Fibrins. Hingegen wurde ein Dipeptid, das Glycylglycin, zum größten Teil ein Polypeptid, das Glutokyrin, so gut wie vollständig im Körper verbrannt. (Biochem. Ztschr. 2. 438—54. [27/12.* 1906.] Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Kaiser, *Über die Desinfektion infektionärer Darmentleerungen*. Die bisherigen Vorschriften über Fäkalien-Desinfektion im Steckbecken berücksichtigen ausschließlich diarrhöische Stühle u. erweisen sich festen gegenüber als nicht ausreichend. Die Tiefenwrkg. der 10%ig. Kresolseifenlsg. u. der 20%ig. Kalkmilch auf konsistente Fäkalien ist auch nach längerer Einwirkungsdauer äußerst gering. Das häufige Auftreten fester Stühle ($\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ aller Fälle bei Typhus) erfordert eine ausdrückliche Betonung in den verschiedenen Desinfektionsvorschriften, Merkblättern etc. u. dementsprechende Ergänzung der für diarrhöische Entleerungen gedachten Vorschrift. Ein Mittel mit beträchtlich größerer Tiefenwrkg. auf Fäkalien ist das Ätznatron in 15%iger Lsg. Dasselbe kann jedoch nur in besonders geeigneten Fällen gebraucht werden. Im allgemeinen wird man sich der 10%igen Kresolseifenlsg. zu bedienen haben, deren Einwirkungsdauer jedoch erheblich über die Zeit von 2 Stdn. ausdehnen müssen. (Arch. f. Hyg. 60. 79—133. Graz. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Wyroubow, *Untersuchungen über Polymorphismus und Pseudosymmetrie*. Vf. führt aus, daß folgende Begriffe vollkommen getrennt zu halten sind: 1. Das

symmetrieloze Element, dasselbe gehört nicht der Krystallographie an, sondern unterliegt ausschließlich den chemischen Gesetzen; 2. die Krystallpartikel, dieselbe setzt sich aus einer Anzahl von Grundelementen zusammen u. folgt in Konstitution und Umgestaltung ausschließlich den Symmetriegesetzen; 3. das Netz (Raumgitter), auf dessen Maschenknoten sich die Krystallpartikeln anordnen. Die chemischen Molekeln lassen sich nicht mit den Dimensionen des krystallinischen Netzes in direkten Zusammenhang bringen, daher sind Morphotropie, topische Parameter (u. auch H. KOPPS molekulares Volumen) in das Gebiet unfruchtbarer Spekulationen zu verweisen. Die chemische Molekel u. Krystallpartikel unterliegen trotz aller modernen physikochemischen Bestrebungen verschiedenen Gesetzen, zwischen denen ein gemeinsamer Maßstab nie gefunden werden wird. Die Krystallographie als angewandte Physik findet ihre Grenze bei der Krystallpartikel, die chemische Molekel hat ihr fern zu bleiben.

Rein physikalische Erscheinungen sind die Pseudosymmetrie und der Polymorphismus, die jetzt als ganz allgemeine Erscheinungen gelten. Der pseudosymmetrische Körper ist das mehr oder minder regelmäßige Gemenge der verschiedenen möglichen Orientierungen des symmetrischen Körpers. Bei den Übergängen erfolgt weder eine Veränderung der Partikel, noch eine Abänderung hinsichtlich der Dimensionen oder der Gestalt des Raumgitters, sondern lediglich eine Änderung der Lage im Raume. Dagegen bedingt die polymorphische Umgestaltung eine Veränderung der Krystallpartikel u. damit des Raumgitters. Pseudosymmetrie u. Polymorphismus sind nicht analog, sondern im Ursprung u. den Eigenschaften grundverschieden. Ein und dieselbe Substanz kann in zwei mit scheinbar gleicher Symmetrie ausgestatteten Gestalten auftreten, die eine kann echt, die andere ihr nur annähernd analog sein. Die eine wird durch einfache Änderung der Netzlage, die andere durch Umänderung des Netzes und der dessen Knoten einnehmenden Partikel hervorgerufen. In dem einen Fall bleibt die D., da sich sowohl die Partikel wie deren Zwischenräume nicht ändern, im anderen Fall aber muß sie beträchtlich abweichen. Der Übergang der einen in die andere Form muß notwendig auch die optischen Eigenschaften beeinflussen. — Vf. demonstriert den Unterschied von Pseudosymmetrie und Polymorphismus an folgenden Beispielen: *Kaliumnatriumsulfat, -chromat und -seleniat*, $(\text{MO})_2\text{K}_2\text{Na}$. Die ersten beiden Salze sind durch GOSSNER (Ztschr. f. Krystallogr. 39. 155; C. 1904. I. 1288) u. STEINMETZ (Ztschr. f. physik. Ch. 52. 449; C. 1904. I. 590) untersucht worden; für den vorliegenden Fall waren die recht beständigen, hexagonalen Säulen des Seleniats besonders geeignet, da dessen optische Eigenschaften wie beim Chromat je nach der Bildungstemperatur beträchtlich schwanken. Die bei 5–10° ausgeschiedenen Krystalle bestehen im allgemeinen aus 3 zweiaxigen Individuen, die aber fast stets mehr oder minder ausgedehnte Partien mit unregelmäßigem, das parallel polarisierte Licht nicht auslöschendem Achsenbild enthalten. In den Partien mit vollständiger Auslöschung ist die Achsenerntfernung beständig, und zwar mit $2E = 43^\circ$. Das Erhitzen eines Krystallblättchens gibt Anlaß zu mit der Temperatur steigender Zwillingsbildung, bis es gegen 75° in seiner ganzen Ausdehnung einachsigt wird. Beim Abkühlen treten die Erscheinungen umgekehrt ein, doch kehrt der ursprüngliche Zustand nicht wieder zurück. Nach Erhitzung bis zu beginnender Zers. bleibt die Einachsigkeit selbst bei Abkühlung bis 0° erhalten. Ein Blättchen parallel zur pseudoternären Achse zeigt die Doppelbrechung beim Erhitzen abnehmend, dann stationär werdend, von einer bestimmten Temperatur aber wieder zunehmend u. dann beim Abkühlen nicht wieder abnehmend. Ähnlich verhält sich das Sulfat u. das Chromat. Alle diese Krystalle werden bei sehr niedriger Temperatur (Eintauchen in fl. Luft) wieder nahezu einachsigt. Beide Arten von Umwandlungen, von denen die eine langsam fortschreitend und reversibel, die andere schroff und nur unter gewissen

Bedingungen umkehrend ist, sind zwei sehr verschiedenartige Erscheinungen. Bei der einen nimmt das rhombische, pseudoternäre Netz eine andere Orientierung an, es entstehen pseudoternäre, regelmäßig homogene oder vollständig inhomogene Körper mit je nach den Verhältnissen veränderlichen optischen Eigenschaften. Im anderen Falle gestaltet sich das Netz um, wird ternär durch Umgestaltung der die Maschenknoten besetzenden Krystallpartikel.

Äthylendiaminsulfat bildet sehr spitze, gestreifte, quadratische Pyramiden mit wenig entwickelter Basis, nach der vorzügliche Spaltbarkeit herrscht. Sie sind schwach doppeltbrechend, positiv einachsige u. frei von optischen Anomalien. Ein stark erhitztes Blättchen wird plötzlich durchsichtig u. gleichförmig stärker doppeltbrechend. Das langsam oder rasch abgekühlte Blättchen nimmt seinen ursprünglichen optischen Zustand nicht wieder an, es bleibt doppeltbrechend mit anomalen wolkigen Partien. Das Phänomen, welches weder durch die Hypothese der dimorphen Umwandlung noch mit „inneren Spannungen“ erklärt werden kann, beruht darauf, daß eine pseudoquadratische Gestalt durch regelmäßige Gruppierung der vier möglichen Orientierungen eines rhombischen pseudoquaternären Netzes bei langsamer B. (Eindampfen einer Lsg.) zustande kommt, und daß bei dem stets zu schnell erfolgenden Abkühlen eine unregelmäßige Gruppierung eintritt, weil das rhombische homogene Netz nicht über eine bestimmte Temperatur beständig bleibt. Das Sulfat wird auch nahe seiner Zersetzungstemperatur isotrop. Beim Erkalten wird ein solches Spaltblättchen erst doppeltbrechend, dann fast isotrop. Diese zweite vollständige Isotropie rührt nicht vom Auftreten einer neuen Form her, sondern das terbinäre, pseudoquaternäre Netz ist durch direkte dimorphe Umwandlung terquaternär geworden. Das Äthylendiaminsulfat ist nicht trimorph, besitzt vielmehr nur zweierlei Krystallpartikel u. damit zwei Raumgitter, ein rhombisches u. ein kubisches. Die scheinbare dritte Form ist nur eine Gruppierung des ersten in den vier Lagen, welche für die pseudoquadratische Symmetrie möglich sind (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 335—54. Nov.-Des. [8/11.*] 1906.) HAZARD.

F. A. Canfield, *Mineralogische Notizen*. Vf. hat einen aus den Minen von Stirling Hill, N. J., stammenden Krystall von *Willemit* in hemimorpher Ausbildung gefunden. — Vom *Argyrodit* konnte PENFIELD seinerzeit den Fundort in Bolivia nicht genau angeben (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 46. 107). Derselbe tritt, vergesellschaftet mit Pyrargyrit, Stephanit, gediegen Silber sowie Argentit, in aus Blende, wenig Pyrit und Siderit bestehender Gangmasse bei den Städten Porco u. Colquechaca auf. Bei Porco finden sich die größten MM. (ein Stück wog über 5 kg, ein Dodekaeder hatte 2,5 Zoll Achsenlänge), von Colquechaca aber kommen die besten Krystalle. — Der *Canfieldit*, den PENFIELD als aus La Paz stammend beschrieb, kommt in Wirklichkeit bei Colquechaca vor. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 20—22. Januar. Dover. N. J.) ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Quars aus dem bituminösen Kalkstein der Limagne*. Das gleichzeitige V. von wasserklaren Quarskrystallen mit solchen, die von Zeolithkappen übersogen sind, beruht nach Vf. auf Schwankungen im Kieselsäuregehalt der auf Spalten u. in Hohlräumen zirkulierenden Tiefenwässer. (Bull. Soc. franç. Minéral 29. 362—65. Nov.-Des. [13/12.*] 1906.) HAZARD.

W. E. Hidden und C. H. Warren, *Ytrocrafit, ein neues Yttrium-Thorium-Uranium-Titanat*. In Bournet County, Texas, nicht weit von dem Gadolinitvorkommen am Barringer Hill, wurde in einem in grobem Granit u. Pegmatit angesetzten Schurfloch ein rhombischer Krystall gefunden, der mit einer dunkelbraunen Verwitterungskruste übersogen war, im Innern schwarze Farbe und Pechglanz auf

wies und Härte 5,5–6 besaß. U. Mk. ließ sich erkennen, daß das Mineral nicht vollkommen homogen ist, also vielleicht eine durch Wasseraufnahme veränderte, ursprünglich wasserfreie Species darstellt. Die Analyse tunlichst frischen Materials mit D¹⁷. 4,8043 ergab die unten stehenden Werte. BOLTWOOD schloß nach der Radioaktivität auf 10% Thorium und 2,8% Uranium:

TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	WO ₃	UO ₂	SiO ₂	CO ₂	(Yt, Er) ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃ etc.	Fe ₂ O ₃
49,72	nicht best.	Sp.	1,87	0,64	Sp.	0,68	25,67	2,92	1,44

ThO ₂	UO ₂	PbO	MnO	CaO	MgO	H ₂ O	H ₂ O (hygrosc.)	Summe
8,75	1,98	0,48	0,13	1,83	Sp.	4,36	0,10	100,57.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 515–19. Dec. 1906.)

ETZOLD.

M. Rakusin, *Über das optische Phänomen Tyndalls und seine Bedeutung für die Mikroskopie und Geologie der Naphtha*. Die Naphtha ist für den polarisierten Strahl undurchlässig, ebenso einige Prodd., welche man bei ihrer Verarbeitung erhält, wie Masut und Goudron. Den Grund dafür bilden nach dem Vf. „kohlige“ Substanzen. Man kann nun solche Lagg. von Naphtha in Bzl. anfertigen, durch die das polarisierte Licht noch gerade hindurchgeht. In einer Tabelle werden derartige maximale Konzentrationen von Naphtha verschiedener Herkunft zusammengestellt. Auch das relative geologische Alter einer Naphthasorte kann durch die größere oder geringere optische Undurchlässigkeit konstatiert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 790–98. 1/12. 1906. Moskau.)

LUTZ.

L. G. Radcliffe u. W. H. Maddocks, *Die Konstanten von Sumpfbutter, welche im Torfmoor von Irland gefunden wurde*. Das Alter der wachähnlichen M. wird auf mehrere Jahrhunderte geschätzt; die Konstanten geben ein Bild von den Veränderungen, welche die Butter bei so langem Lagern im Sumpfwasser erleidet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 3. 15/1. 1907. [7/12.* 1906].)

FRANZ.

F. Linke, *Messungen des Ionengehaltes und der Radioaktivität der Luft auf dem großen Ozean*. Die Messungen erfolgten auf einer Seereise von Deutschland nach Samoa; die Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 490–92. [27/10.* 1906].)

SACKUR.

Ferruccio Zambonini, *Mineralogische Notizen über die Vesuveruption vom April 1906*. Die ausführliche Arbeit zerfällt in 3 Teile u. behandelt a) die durch Sublimation entstandenen Mineralien, b) Mineralien von ausgeworfenen Felsstücken und c) Mineralien, die vielleicht nicht von der letzten Vesuveruption herrühren, aber für die Vesuvmineralogie von Bedeutung sind. In Ergänzung der früheren Mitteilung (S. 297) seien noch die Analysen von *Aftitalit* (gef. SO₂ 58,06, ber. für K₂Na(SO₄) 57,83%) u. von *Metavoltin* (gef. im Mittel in % 21,49 Fe₂O₃, 21,03 K₂O, 14,35 H₂O u. 42,98 Gesamt-SO₂, entsprechend der Formel 5K₂O, 3Fe₂O₃, 12SO₂ + 18H₂O) hervorgehoben. Von den 18 Mol. H₂O des Metavoltins werden 8 Mol. bei 105–109°, weitere 8 bei 174–176°, 1 weiteres Mol. bei 205–207° und das letzte Mol. bei etwas höherer Temperatur ausgetrieben. Bezüglich der weiteren rein mineralogischen Daten des aufgefundenen *Schwefels*, *Realgars*, *Bleiglanzes*, *Pyrits*, *Chalkopyrits*, *Pseudocotunnits*, *Anglesits*, *Aftitalits*, *Metavoltins* (Gruppe a), *Silvits*, *Amphibols*, *Sodaliths*, *Mikroosmitts*, *Cavolinits* (Gruppe b), *Thermonatrits* und von *Trona* (Gruppe c) sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Sci. fis. e mat. di Napoli [2] 13. [10/11.* 1906.] 40 SS. Neapel. Mineralog. Univ.-Inst.; Sep. vom Vf.)

ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

H. Pellet, *Die Benützung von rechts- und linksdrehenden Quarsplatten*. Bei Unters. sehr konzentrierter Rohrzuckersäfte bestätigt Vf. die guten Erfahrungen betreffend den Vorschlag BAISSACS (S. 662) selbst bei Benützung einer Quarsplatte, welche die Skala nur um 20 vermehrt. Vf. empfiehlt auch noch den Gebrauch einer rechtdrehenden Quarsplatte. Mangels einer solchen kann man sich durch Einschalten einer rechts- bezüglich linksdrehenden Flüssigkeit von genau bekannter Drehung helfen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 24. 759. Dez. 1906.)

BRAHM.

Pio Lami, *Volumetrische Bestimmung der Glucose*. Von allen Methoden ist die mit FEHLINGScher Lag. noch am meisten zu bevorzugen, allerdings bietet sie Schwierigkeiten bezüglich der Erkennung der vollständigen Reduktion des Kupfersalzes. Auch bei der Methode von PAVY oxydiert der O der Luft, sofern die Fl. nicht in fortwährendem Sieden gehalten wird, die farblose Lag. von Kupferoxydul und macht das Ende der Rk. schwer erkennbar. Vf. empfiehlt daher, in einer CO_2 -Atmosphäre zu arbeiten unter Anwendung des in Fig. 29 abgebildeten App. Im Kolben B werden 1 cem titrierter FEHLINGScher Lag. oder $\frac{1}{2}$ cem titrierter CuSO_4 -Lag., 25 cem 25%ig. Ammoniumcarbonatl. und 25 cem W. gekocht, die Bürette A mit der zu analysierenden Glucoselag. (0,1–0,25%ig.), besw. auch Han (nach erfolgter Klärung und Entfärbung) gefüllt, und wenn der O durch das sich entwickelnde CO_2 vertrieben, vorsichtig bis zur völligen Entfärbung der Lag. in B gegeben. Falls etwa bei zu langem Kochen vor erfolgter Reduktion das ganze NH_3 verjagt ist, muß man noch einige cem der Ammoniumcarbonatl. hinzugeben. Das CuO der FEHLINGSchen Lag. verwandelt sich bei Ggw. von NH_3 in ein gefärbtes Cuproammoniumsalz, das zu farblosem Cuprosalz reduziert wird. Der sich entwickelnde H_2O -Dampf entweicht, besw. kondensiert sich im Rohr C. Nach beendetem Kochen verhindert das Hg in D den Zutritt der Luft. (Boll. Chim. Farm. 46. 6–8. Januar 1907. [25/10. 1906.] Forl.)

ROTH-Cöthen.

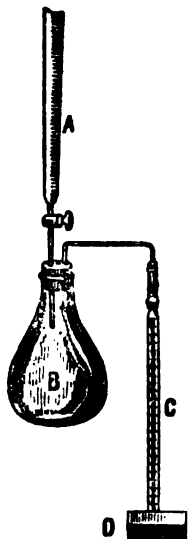


Fig. 29.

Hans Fleyer, *Explosion einer Berthelot-Mahlerschen Calorimeterbombe*. Gelegentlich einer Heizwertbest. erfolgte beim Schließen des elektrischen Stromes eine heftige Explosion der Bombe, für die dem Vf. eine Erklärung fehlt. (Chem.-Ztg. 31. 159. 13/2. Gottesberg.)

GERTZ.

Georges de Voldere u. Guillaume de Smet, *Analytische Untersuchung brennbarer Gase*. Ein Gasgemisch, das Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthält, kann man aus Mangel an geeigneten Absorptionsmitteln nur mit Hilfe von Verbrennungen analysieren. Die Vff. entwickeln die allgemeinen Gleichungen, die die Berechnung der Zus. eines solchen Gasgemisches aus den beobachteten Volumenänderungen nach vollkommener Verbrennung gestatten, und kommen hierbei zu folgenden Schlüssen: Durch eine einmalige vollständige Verbrennung kann man nur ein Gasgemisch analysieren, welches höchstens 2 KW-stoffe derselben Serie enthält; außerdem muß

die Formel dieser Gase bekannt sein. Gehört jeder KW-stoff einer anderen Serie an, und sind die Formeln bekannt, so können 3 Stoffe im Gemisch enthalten sein. Es ist ferner unmöglich, das Volumen von mehr als 2 Gruppen zu bestimmen, selbst wenn die Natur jeder einzelnen bekannt ist. Die experimentelle Verwertung dieser Schlüsse soll demnächst vorgenommen werden. — Die Einzelheiten der Beweisführung sind im Ref. nicht wiedergeben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 395—408. 2/12. 1906. Univ. de Gand. Lab. de Chim. ind. et de Chim. anal.)

SACKUR.

C. Chester Ahlum, *Die Analyse von Stahlwässern*. Vf. bringt die bekannte Methode einer Stahlwasserunters. und will an Hand eines Beispiels die Berechnung der Wasserrus. aus den einzelnen Analysendaten zeigen. (Journ. Franklin Inst. 163. 49—55. Jan. [10/1.] Philadelphia. Lab. of GEO. W. LORD Company.) GETZ.

E. Votoček, *Nachweis von schweflige sauren Salzen neben Thiosulfaten und Thionaten*. Der Vf. teilt eine Methode zum qualitativen Nachweis von normalen schweflige sauren Salzen neben Thiosulfaten, Di-, Tri- und Tetrathionaten mit. Diese beruht auf der Fähigkeit der n. Sulfiten, verd. Lsg. von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe (Fuchsin, Malachitgrün etc.) zu entfärben. Zum Unterschiede von SO_2 und Bisulfiten tritt bei den n. Salzen die Entfärbung fast augenblicklich ein. Auf Zusatz von Acetaldehyd (in wss. Lsg.) zu der entfärbten Lsg. erfolgt Violett-, bzw. Grünfärbung. Thiosulfate, Di-, Tri- und Tetrathionate entfärben die Farbstofflsg. nicht. Die Rk. wird durch Bicarbonate, Sulfhydrate, Phosphate etc. nicht gestört, Mono- und Polysulfide zeigen dasselbe Verhalten wie die n. Sulfiten; sie müssen daher durch Zn- oder Cd-Salze entfernt werden. — Zweckmäßig verwendet man ein Gemisch von Fuchsin und Malachitgrün, und zwar eine Lsg. von 3 Volumenteilen Fuchsinlsg. (0,25 g in 1 l W.) und 1 Volumenteil Malachitgrünlsg. (0,25 g in 1 l W.). Von dieser Lsg. fügt man einige Tropfen zu 2—3 ccm der zu prüfenden Fl. Bei Ggw. von n. Sulfiden tritt sofortige Entfärbung ein. Auf Zusatz von wss. Acetaldehyd färbt sich dann die farblose Lsg. violett. Freies Alkali wird durch CO_2 , saure Lsgg. werden durch Bicarbonat abgestumpft. Die Probe leistet bei der Unters. von Lsgg., die beim Ansäuern Schwefel abscheiden, gute Dienste und kann auch in der Gasanalyse zum Nachweis von trockenem SO_2 neben H_2S verwendet werden. — Das Reagens ist auch zur Unterscheidung von Sulfhydraten und Sulfiden geeignet, da nur die letzteren eine Entfärbung bewirken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 414—18. 9/2. [9/1.] Prag. Chemisches Lab. der böhm. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

J. A. Muller, *Über die volumetrische Bestimmung des Zinks*. Das von POUGET ausgearbeitete Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 45; C. 99. II. 349) besitzt den Nachteil, daß in Ggw. einer größeren Zinkmenge etwas ZnS von dem Schwefelniederschlag, der sich auf Zusatz der Jodlsg. bildet, eingeschlossen werden kann und der Einw. des Jods eventuell entzogen wird. Zur Vermeidung dieses Übels löst Vf. das ZnS in überschüssiger HCl in Ggw. einer genügenden Menge W. auf und bestimmt darauf den gebildeten H_2S durch Jod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 13—16. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

S. Popow, *Zur Frage des Zerfalls von Jodoform und Chloroform in Pflanzenölen*. Der Vf. zeigt, daß CHCl_3 u. CHI_3 in Pflanzenölen bei erhöhter Temperatur und im Licht relativ unbeständig sind. Diesen Umstand hat man bei genauen Bestst. der Jodzahl nach HÜBL in Betracht zu ziehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1114—19. 2/2. 1907. [28/5. 1906.] Charkow. Technolog. Inst.) LUTZ.

J. König u. P. Hörmann, *Trennung der Kohlenhydrate durch Reinkochen*. Der

sehen wiederholt gemachte Vorschlag, das verschiedene Verhalten der Hefearten gegenüber den Kohlenhydraten zu einer quantitativen Best. der letzteren zu verwenden, wird einer eingehenden Prüfung unterzogen, namentlich im Hinblick auf die Wichtigkeit der Frage für die Unters. von Frucht säften, Honig etc. Von Zuckerarten wurden untersucht *Glucose*, *Fructose*, *Maltose*, *Saccharose* und verschiedene *Dextrine*. Zum Unterschiede von den Säure- und Malsdextrinen wird das Honigdextrin selbst von Weinhaefen leicht assimiliert, von Bierhefen kräftig vergoren; das Honigdextrin auch durch Benzolsulfochlorid in alkal. Lsg. am stärksten esterifiziert wird, ist ihm ein niedrigeres Mol.-Gew. zuzuschreiben. Die verwendeten Heferassen waren 14 schon von LINDNER (Wehschr. f. Brauerei 17. 713; C. 1901. I. 56. 404) untersuchte Reinhaefen des Berliner Instituts für Gärungsgewerbe. Die einzelnen Zuckerarten waren nach 7 Tagen bei 32° mehr oder minder vollständig vergoren; die Angaben LINDNERS wurden bestätigt gefunden. Es gelang die quantitative Vergärung von Glucose und Fructose neben Saccharose oder Maltose oder Dextrin, z. B. durch *Torula pulcherrima*, die Trennung der Dextrine von Glucose, Fructose und Saccharose durch *Saccharomyces Marzianus* und daneben auch noch von Maltose durch die *Hefe aus Dansiger Jopenbier*. Die Resultate sind meist nicht sehr genau; Anwendung verdient das neue Verf. zur Trennung der Dextrine von einfacheren Zuckerarten, weil es zuverlässigere Werte liefert als das Alkoholfällungsverf. und vor allem zur Best. von Glucose neben Maltose, da eine andere sichere Methode hierfür überhaupt nicht bekannt ist. So wurden z. B. in einem Capillärstrich, der den bisherigen Methoden zufolge 42% Glucose und 38,6% Dextrin bei 84,9% Gesamtglucose nach der Inversion mit HCl enthielt, 24,5% Glucose, 21,9% Maltose und 33,5% Dextrin gefunden, indem in einem Vers. durch *Torula pulcherrima* nur die Glucose, in einem zweiten durch *Dansiger Jopenbierhefe* Glucose und Maltose vergoren wurden. Auch in Stärkesucker konnten auf demselben Wege 4,3% Maltose nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genussmittel 13. 113—32. 1/2. Münster i/W.)

MEISENHARTER.

Ferdinand Fresenius, *Die Untersuchung der Teigwaren auf Farbstoffen*. Bei einem Vergleich der verschiedenen Verf. zum Nachweis von Farbstoffen in Teigwaren zeigte es sich, daß keines derselben in allen Fällen exakte Resultate zu liefern imstande ist; nur das Verf. von RIECHELMANN und LEUSCHER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 8. 204) erwies sich zum Nachweis von Teerfarbstoffen brauchbar. Bei Prüfung der in Frage kommenden Farbstoffe, welche in W. und meist auch in Ä. l. waren, zeigte es sich, daß sie, wenn sie verbacken waren, durch Ä. nicht mehr ausgezogen werden können, daß aber hierfür eine Mischung von 60 Teilen Aceton und 40 Teilen W. oder auch 70%iger Ä. sehr geeignet ist; zur Entfernung der gleichzeitig ausgezogenen Eiweißstoffe erwiesen sich besonders geeignet Essigsäure und Weinsäure, welche die Farbtöne nicht ändern. Auf Grund dieser Unters. und seiner Erfahrungen gibt Vf. ein Verf. an, welches ihm durchweg zur Prüfung von Teigwaren auf Farbstoffen gute Resultate gegeben hat: Zur *Vorprobe auf die Stärke der Färbung* schüttelt er erst 10 g gepulverte Teigware mehrere Male mit Ä., bis derselbe farblos bleibt, und sodann nach dem Trocknen mit 60%ig. Aceton oder 70%ig. Ä.

Zur *Vorprobe auf Azo- und ähnliche Farbstoffe* übergießt er die Teigwaren mit verd. HCl; bei Anwesenheit derartiger Farbstoffe tritt nach längstens 5 Minuten ein Farbenwechsel ein. Bei der *Hauptprobe* werden zunächst 20—40 g Teigware im Soxhletapp. so lange (etwa 6 Stunden) mit Ä. extrahiert, bis dieser farblos bleibt; der auf Filtrierpapier getrocknete Rückstand wird sodann in einem Erlenmeyerkolben mit 120 ccm 60%ig. Aceton ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde kräftig geschüttelt, nach 12—24 Stunden filtriert und das Filtrat in einer kleineren Portion von 10 bis

15 ccm und einer größeren auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Aceton verjagt ist. Der von der größeren Menge erhaltene zähe Rückstand wird in verd. Essigsäure unter Zusatz einiger Tropfen Eg. gelöst, und diese Lag. in einem Kölbchen mit einem kleinen entfetteten Wollfaden im Wasserbad erhitzt; nach der Ausfärbung wird der Faden noch in reiner verd. Essigsäure erhitzt, um sich von der Echtheit der Färbung zu überzeugen; durch den Farbstoff des Grieses erfolgt keine echte Färbung, ebenso nicht durch Safran und Curcuma. — Der wss. kleinere Rückstand wird mit 95%ig. A. aufgenommen, so daß dadurch etwa ein 50%ig. A. entsteht, und die Lag. auf 4 Reagensgläser verteilt. Ein Teil dient als Vergleichslag., die anderen werden der Reihe nach mit 2—4 Tropfen verd. HCl, Ammoniak und Zinnchlorürlag. versetzt, die letzte Probe wird darauf erhitzt. Griesfarbstoff wird durch verd. HCl entfärbt, durch NH_3 bedeutend verstärkt und durch Zinnchlorür auch beim Erhitzen nicht verändert. Safranfarbstoff wird durch verd. HCl nur abgeschwächt, durch NH_3 und SnCl_2 -Lag. nicht verändert. Diese Rkk. werden am besten auf einer weißen Unterlage ausgeführt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 132—37. 1/2. München. Lab. der K. Unters.-Anstalt für Nahrungs- u. Genußmittel.)

DITTRICH.

F. W. Richardson, *Bestimmung des Formaldehyds in Milch etc.* Das Verf. geht auf die Beobachtung HEHNERS zurück, daß formaldehydhaltige Milch beim Unterschichten mit H_2SO_4 an der Berührungsfäche violett wird. Gibt man zu 5 ccm solcher Milch in einer Porzellanschale tropfenweise unter Umrühren 4 ccm starker H_2SO_4 mit 0,05% Ferrisulfat, so erhält man eine für colorimetrische Messungen genügend klare Fl. Zum Verdünnen derselben wird ein Gemisch aus gleichen Teilen H_2SO_4 und W. verwendet, da W. entfärbend wirkt. Träger der Rk. sind Albumosen oder noch ein anderer N-haltiger Körper. Formaldehyd ist in Ggw. von Albumosen in einer Lag. von 1 : 1 Million noch nachweisbar. Durch weitere Verss. soll das Verf. zu einem quantitativen gemacht werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 3—4. 15/1. 1907. [3/12.* 1906].)

FRANZ.

Josef Hanuš, *Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal des Kokosfettes von Butter und anderen Fetten und Ölen.* Kocht man Fette in alkoh. Lag. bei Ggw. einer kleinen Menge von KOH oder NaOH, so vereinigen sich die freigemachten Fettsäuren mit dem A. zu den entsprechenden Estern, von HALLER (S. 157 u. 420) als „Alkoholyse“ berechnet; KOH und NaOH wirken also katalytisch. Die entstandenen Ester lassen sich isolieren und die ganze Rk. kann zur Unterscheidung der Fette und Öle verwendet werden. Bei Anwendung von 5 g Fett müssen etwas mehr $\frac{1}{10}$ n.-KOH verbraucht werden, als der Hälfte der RMZ. entspricht, wie bei Butter und Kokosfett nachgewiesen wurde; das Maximum der Esterbildung wird bei Verwendung von 30 ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH erreicht. Destilliert man nach dem Neutralisieren mit H_2SO_4 , so fängt man die ersten 30 ccm, „die alkoh. Fraktion“, getrennt von den weiter übergelassenen 100 ccm der „wss. Fraktion“ auf, verseift beide getrennt und titriert mit $\frac{1}{10}$ n.-HCl zurück; die zur Verseifung der alkoh. Fraktion nötige Menge an $\frac{1}{10}$ n.-KOH entsprach bei Butter ungefähr der RMZ., bei Kokosfett wesentlich weniger, der wss. Anteil erforderte zur Esterverseifung bei Butter etwa 8—10 ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH, bei Kokosfett infolge des größeren Gehaltes an schwer flüchtigen Säuren 33—43 ccm. Bei Gemischen erhält man infolgedessen bei der alkoh. Fraktion niedere, bei der wss. Fraktion höhere Zahlen (über 10). Die Ausführung gestaltet sich nach den vorläufigen Unterss. folgendermaßen: 5 g des geschmolzenen Fettes werden in einem Erlenmeyerkolben 15 Minuten lang in einem Thermostaten von 50° gestellt, dann aus der Bürette genau 30 ccm alkoh. $\frac{1}{10}$ n.-KOH zugefügt, bis zur Klärung gründlich geschüttelt, wieder 8 Minuten in den

Thermostaten gestellt, mit verd. wss. H_2SO_4 , von der 2 ccm genau 30 ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH neutralisieren, abgestumpft, auf 145 ccm mit dest. W. ergänzt und mit der üblichen Dest.-Vorrichtung unter Zugabe von einigen Bimssteinstückchen schnell (45 Minuten) destilliert. Die 30 ccm der alkoh. Fraktion fängt man besonders in einem graduierten Zylinder, die wss. Fraktion in einem Kolben von 100 ccm Inhalt auf, spült beide in Erlenmeyerkolben (bei der wss. Fraktion unter Zugabe von A. bis alle Ester gelöst sind), neutralisiert die freien Säuren des Destillates u. versetzt dann mit 40 ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH etwa $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit $\frac{1}{10}$ n.-HCl surücktitriert. Die Differenz ergibt die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ n.-KOH, die zur Verseifung der aus 5 g Fett entstandenen Ester erforderlich sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 18—23. 1/1. Prag. Lab. für Nahrungsmittelchemie an der K.K. böhm. techn. Hochschule.) DITTRICH.

H. Svoboda, *Die Silbersahlmethode von Wijsman u. Reijst*. Bei Nachprüfung der Silbersahlmethode nach WIJSMAN u. REIJST (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 267; C. 1906. I. 1294) an einer größeren Zahl reiner Butterproben fand Vf., daß in den meisten Fällen die II. Silberzahl höher ist als die I. Silberzahl, daß also die Methode zum Nachweis eines Zusatzes von Kokosfett zu Butterfett nicht zu gebrauchen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 15—18. 1/1. Klagenfurt. Lab. der Landesversuchs- u. Lebensmittelunters.-Anstalt d. Herzogtums Kärnten.) DITTRICH.

E. Rupp, *Über die Halphenesche Reaktion*. Um bei der HALPHENschen Rk. gleiche Reaktionsstärken zu erhalten, empfiehlt Vf., die beiden Faktoren Schwefelkohlenstoffkonzentration u. Reaktionstemperatur dadurch dauernd konstant zu machen, daß man die Rk. nicht im offenen, sondern im geschlossenen Gefäß bei Siedetemperatur des W. sich vollziehen läßt. Es wurden zu diesem Zweck 5 g eines 1 bis 20% Baumwollensamenöl enthaltendes Mandelöls, 5 ccm Amylalkohol und 5 ccm 1%ige $S-CH_3$ -Lsg. gleichzeitig im Reagensglas mit Steigrohr und in einem mit Pergamentpapier angebundenen Glasstöpselfläschchen von 50 ccm im Dampf des siedenden Wasserbades erhitzt. Besonders die verdünnten Proben gaben die Rk. unter Druck viel rascher und intensiver. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 74—76. 15/1. Marburg. Pharmaz.-chem. Inst.) DITTRICH.

E. Gerber, *Beiträge zur Sesamölreaktion*. Bei Unters. von sonst einwandfreien Kakaopräparaten trat oft die Sesamölrk. nach BOUDOUIN wie nach SOLTEN positiv ein. Da Kakaorot diese Rkk. nicht oder mit anderer Färbung gab, untersuchte Vf. die bei Herst. von Schokoladewaren gebräuchlichen Zutaten. Hiernächst gehört zunächst Benzoeinktur, welche zum Überstreichen benutzt wird; dieselbe gab eine der Sesamölrk. ähnliche Färbung. Gegenüber der SOLTENschen Rk. sind alle Benzoearten (Siam-, Sumatra-, gereinigte Benzoe) gleich, sie geben eine deutliche und charakteristische Rotfärbung. Mit dem BOUDOUINschen Reagens dagegen gibt Siam-, sowie gereinigte Benzoe noch deutliche Rotfärbung, während Sumatrabenzoe nur eine vorübergehende Rotfärbung liefert, welche bald braun wird. — Von in Frage kommenden Gewürzen untersuchte Vf. Vanillin, Vanille, Nelken und Zimt, entweder allein oder in Mischung der äth. Auszüge mit Kakaofett und fand, daß sie mit Fufurol-Salzsäure keine gute Rk., dagegen mit Zinnchlorür eine intensive Rotfärbung zeigten. — Welcher Art der die Rk. gebende Körper ist, ließ sich nicht ermitteln; es konnte nur festgestellt werden, daß alle diese Substanzen, welche mit Zinnchlorür reagieren, entweder selbst Aldehyde sind, oder Gemische, welche solche enthalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 65—68. 15/1. Leipsig. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) DITTRICH.

I. Q. Orchardson, S. H. Wood u. W. P. Bloxam, *Die Analyse des Indigos*. (Forts. von Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 735; C. 1906. II. 1532.) Um die Anwendbarkeit der Kaliumtetrasulfonatmethode zur Analyse des natürlichen Indigos zu untersuchen, werden die diesen gewöhnlich verunreinigenden Stoffe auf ihr Verhalten unter den Bedingungen der Methode geprüft. *Indigoglutten* wird dem Indigo durch verd. H_2SO_4 entzogen; die entstehende Lsg. wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, mit CO_2 behandelt, gekocht, filtriert u. eingedampft. Das als hornartige M. erhaltene Gluten löst sich leicht in 96%ig. H_2SO_4 u. wird nach dem Verdünnen durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydiert, so daß es also neben Indigo mitbestimmt werden würde. Bei der Fällung des Indigos als Kaliumindigotetrasulfonat bleibt es quantitativ in der Lsg. Ähnlich verhält sich das *Indigobraun*, welches nur etwas schwerer zu oxydieren und Ursache des schlechten Endes der Titration ist. Die Trennung des Indigos von Indigobraun als Tetrasulfonat ist ebenfalls quantitativ. Das aus dem *Indiggelb* entstehende Campherol (PERKIN, Proceedings Chem. Soc. 23. 199; C. 1906. II. 1433) wird ebenfalls sulfuriert und durch Permanganat oxydiert. Da es aber vom Kaliumtetrasulfonat mechanisch mitgefällt wird, muß der Nd. mit einer isotonischen Kaliumacetatlsg. ausgewaschen werden, bis diese eben schwach blau gefärbt abläuft. Die Anwesenheit des Indiggelbs kann an der gelben Farbe des Sodaextraktes oder durch Gelbfärbung von gebeistem Kattun in der wss. Lsg. des alkoh. Extraktes des Indigos erkannt werden.

Eine Nachprüfung des Verf. von BERGTHEIL und BRIGGS (Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 729; C. 1906. II. 1531) ergibt die Unbrauchbarkeit desselben, da einmal die zur Isolierung des reinen Indigos benutzten Methoden das gewünschte Ziel nicht erreichen, ferner aber der zur Umrechnung des verbrauchten Permanganats angenommene Faktor viel zu hoch ist, und schließlich der Einfluß der Konzentration auf den Verlauf der Titration nicht berücksichtigt ist.

Eine Unters. über die Best. des Indigos in Blättern (cf. BERGTHEIL, BRIGGS) wird zu dem Zweck unternommen, die Beständigkeit des Indicans unter den Bedingungen der Extraktion u. der Indigoproduktion zu ermitteln. Dabei ergibt sich nun, daß in einem ensymfreien Extrakt durch Einw. von Persulfat in saurer Lsg. aus dem Indican nicht ausschließlich Indigo gebildet wird, was wohl dadurch zu erklären sein wird, daß das Glucosid zu leicht schon vor der Hydrolyse oxydiert wird. Und da nun auch das Studium der Wrkg. des Enzyms wegen der Schwierigkeiten, Indigo in Ggw. der verschiedenen in Lsg. gehenden Pflanzenteile zu bestimmen, noch nicht zum Abschluß gebracht werden konnte, so wurde, einem Vorschlage BELJERINCKES (Proc. K. Akad. Wetensch. 1899. 120) folgend, die Kondensation des *Indoxyls* mit Isatin zu Indirubin als Grundlage einer Indicanbest. gewählt. Hierbei erwärmt man den wss. Extrakt (200 ccm) aus den Blättern mit 50 ccm einer Isatinlsg. (0,1 g in 200 ccm W.) und 5 ccm Salzsäure 2 Stdn. lang auf 60° bei gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 , kocht dann auf und filtriert durch ein gewogenes Filter; der Nd. wird mit 1%ig. Na_2CO_3 -Lsg. und dann mit W. ausgewaschen, getrocknet u. gewogen. Das so erhaltene Indirubin wird in Eg. colorimetrisch auf Reinheit untersucht; es enthält immer Indigo, wenn nicht der Luft-sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen wurde. Dieses Verf. erweist sich der Persulfatmethode gegenüber durch seine höheren Ausbeuten als das bessere; sein absoluter Wert wird erst aus den Resultaten der noch nicht abgeschlossenen Unters. seiner Anwendung auf das reine Glucosid zu ersehen sein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 4—9. 15/1. 1907. [3/12.* 1906].)

FRANZ.

C. Reishard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Narkotin)*. (Vgl. S. 379.) In bezug auf sein Verhalten gegen Säuren ähnelt das Narkotin den bisher behandelten Opiumalkaloiden. Durch farblose, 30%ig. HNO_3 wird das Narkotin

fast augenblicklich und beständig gelb gefärbt und gel. In konz. H_2SO_4 löst sich das Alkaloid sogleich ohne Färbung auf, ebenso in 25%ig. HCl ; beim stärkeren Erwärmen färbt sich der salzsaure Rückstand gelb, der schwefelsaure intensiv bläuviolett. — Ein Gemisch von Narkotin und Kupfersulfat reagiert auf Zusatz von W. nicht, färbt sich aber auf Zusatz von HCl grün, ein solches von Narkotin und $HgCl_2$ nimmt auf Zusatz von HCl oder k. konz. H_2SO_4 eine schwach gelbe Färbung an. — Konz. H_2SO_4 ruft in einem Gemisch aus Narkotin und Quecksilberoxydnitrat eine tiefschwarze Färbung hervor, die nach 24-stdg. Stehen der M. an der Luft in Gelbrod übergeht. — Rk. der Borsäure mit Narkotin s. Pharmaz. Ztg. 51. 817; C. 1906. II. 1290. — Wie Morphin färbt sich auch Narkotin im Gemisch mit Natriumarseniat auf Zusatz von konz. H_2SO_4 bei vorsichtigem Erwärmen prächtig purpurviolett. — Ein Gemisch von Narkotin und Zinnchlorür wird durch konz. H_2SO_4 in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen dagegen zunächst vorübergehend schwach rotviolett, dann gelblich und endlich schwärzlich gelbgrün gefärbt. Eine Gelbfärbung des Narkotins erfolgt auch beim Erwärmen mit alkal. Zinnchlorürlsg. — β -Naphthol und Narkotin reagieren in Ggw. von HCl auch beim Erwärmen nicht aufeinander. — Bringt man Narkotin mit einem Tropfen konz. Kobaltnitratlsg. zusammen, erwärmt die M. gelinde, bis eben ein Farbenumschlag nach Blau sich einzustellen beginnt, und läßt dann ruhig erkalten, so erscheint allmählich vom Rande her ein braungelber Farbenton. — Gemische von Narkotin mit Natriumjodat oder Ammoniumheptamolybdat nehmen auf Zusatz von W. allmählich eine gelbliche Färbung an. — Versetzt man ein Gemisch von Narkotin mit einem Tropfen Ferricyankaliumlsg. mit 25%ig. HCl , so färbt sich die M. grün, dann bläulichgrün und endlich dunkelblau; Zusatz von konz. H_2SO_4 beschleunigt die Rk. Ferrocyankalium reagiert unter den gleichen Versuchsbedingungen mit dem Alkaloid nicht. — Wird Narkotin mit konz. Methylaminchlorhydratlsg. eingetrocknet und der Rückstand langsam erhitzt, so nimmt er eine intensiv gelbe Farbe an. — Ein Gemisch von Narkotin u. Diphenylamin wird durch konz. H_2SO_4 bei gelindem Erwärmen schmutziggelb, ein Gemisch von Morphin u. Diphenylamin dagegen rotviolett gefärbt. (Pharm. Zentr.-H. 48. 44—51. 17/1.) DÜSTERRECH.

H. Wislicenus, *Bewertung von Gerbmateriellen*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß der Begriff „Gerbstoff“ wissenschaftlich vorläufig nicht eindeutig definierbar ist und daher besser durch „gerbende Substanz“ zu ersetzen ist, worunter die Summe der in einem „Gerbmateriale“ vorhandenen Stoffe, die mit dem Corium der tierischen Haut Leder bilden, zu verstehen wäre. Vf. beschreibt das von ihm angegebene Verf. mit gewachsener Tonerde (vergl. darüber Vf., Collegium 1906. 77. 87. 316. 321; C. 1906. I. 1296; II. 1362), indem er ganz eingehend die präparative Darst. der gewachsenen Tonerde und die Ausführung der Gerbmateriellanalyse mit derselben (Best. von W., Unl., Nichtgerbstoffen und gerbenden Substanz) schildert. Von den mit gewöhnlichem u. schwach chromiertem Hautpulver erhaltenen Zahlen unterscheiden sich die Tonerdezahlen in den Nichtgerbstoffen um 1 bis mehrere %, u. geben für die gerbende Substanz dementsprechend höhere Werte. Die höchsten Differenzen wurden beim *Sumachextrakt* beobachtet. Jedenfalls ergab die Tonerdemethode gleichmäßige Zahlen. Ganz unmöglich aber ist eine Übereinstimmung für gerbende Substanz auf 0,5% für fl., u. 1% für feste Extrakte zu fordern, da schon bei W.-Bestat. Differenzen über 1% und für Unl. noch höhere Differenzen zu beobachten sind. Für *Eichenholsextrakte* müßte man unter allen Umständen wenigstens 3 Analysen fordern und bei sonstigen Differenzen sich in der Praxis auf das Mittel einer noch größeren Anzahl von Analysen einigen. (Collegium 1907. 56—60. 9. 2. und 61—67. 16/2. Tharandt.)

ROTH-Cöthen.

Ferdinand Jean und C. Frabot, Einwirkung des Methanals auf Gerbstoffe. (S. 380.) *Catechingerbstoffe* werden durch *Formaldehyd* in Ggw. von HCl unter den verschiedensten Bedingungen aus wss. Lag. quantitativ gefällt. Verss. mit Quebrachoextrakt ergeben gut übereinstimmende Werte aus den Gewichten der Ndd., welche höher sind als die nach irgend einer Hauptpulvermethode gefundenen. Formaldehyd und HCl können also zur *quantitativen Best.* von Catechingerbstoffen und zur Trennung derselben von Pyrogallolgerbstoffen dienen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 49—52. 15/2.)
FRANZ.

H. C. Reed, Der relative Wert der Hauptpulverfilter- und der amerikanischen Schüttel- oder Chromhauptpulvermethode für Gerbanalyse. Vf. tritt für die amerikanische Schüttelmethode ein, die nach seinen Verss. bei der Best. der festen l. Bestandteile und auch der Nichtgerbstoffe übereinstimmende Resultate liefert. Dieselbe hat sich auch in Amerika durchweg eingeführt u. dürfte mit einigen Modifikationen, wie der sog. „Time-Contact“-Methode (vergl. Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. 1. 41) und mit einer verbesserten Darst. des Hauptpulvers hinsichtlich seiner Acidität durch etwas besseres kaum ersetzt werden können. (Collegium 1906. 437—44. 15/12. und 445—52. 22/12. 1906.)
ROTH-Cöthen.

A. Spiegel, Über die Wertbestimmung von Carburierölen und die Vorgänge bei der Övergasung. Vf. erörtert die heute zu Gebote stehenden Mittel zur Prüfung von Carburierölen, die für Öle zur Fettgasbereitung üblichen Prüfungsmethoden u. ihre Anwendbarkeit auf Carburieröle unter Berücksichtigung der Vorgänge bei der Vergasung, ferner die von ihm vorgeschlagene Methode und den Weg, auf dem die neue Methode auf ihre Zuverlässigkeit im Laboratorium durch Ermittlung der absoluten Carburierkraft geprüft werden kann. Er spricht sich dahin aus, daß ein Öl um so wertvoller ist, je gesättigter die Natur seiner KW-stoffe, je mehr sich diese dem Charakter der Paraffine nähert, d. h. je wasserstoffreicher das Öl ist, und glaubt, so den Maßstab für die Qualität eines Öles in seinem H_2 -Gehalt gefunden zu haben. Die Elementaranalyse gibt hierüber den besten Aufschluß. Bei einem sehr H_2 -reichen Öl wird der H_2 noch unter den bei Steinkohlenteeröl mit 7% gegebenen H_2 -Gehalt herab nutzbar sein und Gas liefern. Vf. nimmt daher an, daß die so aus bestem Öl über die aus einem normalen hinaus gewonnene Sondergasausbeute bei schlechterem Öl in der vermehrten Teergewinnung ihr Äquivalent findet. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 45—49. 19/1.)
GEITZ.

W. Thomas, Neue Milchsäureprobe. Vf. empfiehlt folgendes Verf. zur Feststellung der *Milchsäure* im Magensaft. Versetzt man ca. 6 ccm frischen, auf dem Wasserbade möglichst konz. Magensaftes mit Chromsäure bis zu hellgelblicher Färbung (gewöhnlich genügen 3—4 Tropfen einer 30%igen Lag.), erwärmt man ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade, so tritt eine rotbraune Färbung der Fl. ein, wenn sie eine Spur (auch bei 1 cg) Milchsäure enthält. Andere im Magensaft vorkommende Körper geben die Rk. nicht. Bei Zusatz von H_2O , verläuft die Rk. rascher und intensiver. — Die von CRONER und CRONHEIM angegebene Milchsäureprobe (Berl. klin. Wehschr. 1906. Nr. 34) ist nicht zu empfehlen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 540—41. 19/2. [17/1.] Cassel.)
ROMA.

J. Rothe u. F. W. Hinrichsen, Untersuchungen über Eisengallustinten. I. Mitteilung. Über die Haltbarkeit von Tinte im Glase. Vier Tintensorten wurden in der Weise untersucht, daß die eine Hälfte der Proben stets offen stehen gelassen, die andere nach dem Gebrauch jedesmal verschlossen wurde. Da über das Alter der einzelnen Tintensorten nichts bekannt war, ließen sich aus den Verss. noch

keine allgemeinen Schlüsse ziehen. Die Zersetzbarkeit einer Tinte wird wahrscheinlich in enger Beziehung zu ihrem Gehalte an freier S. stehen.

II. Mitteilung: *Über die Best. von Gerb- und Gallussäure.* (Vergl. S. 426.) Die Vf. untersuchten, inwieweit sich Gerb- und Gallussäure aus der angesäuerten Lag. quantitativ mit Essigester entziehen lassen. Es wurden stets zu niedrige Zahlen gefunden; die Abweichungen betrugen im Maximum etwa 3% der Theorie. Der Fehler tritt beim Waschen der Esterauszüge mit reinem W. auf, da sowohl die Säuren, als auch der Ester in W. etwas l. sind. Der Verlust läßt sich vermeiden, wenn man zum Auswaschen Salzsägg. verwendet. Verss. mit halbgesättigter KCl-Lag. ergaben quantitativ stimmende Zahlen. Bezüglich der Trockenseit und -temperatur zeigte sich, daß nach 3-4-stdg. Trocknen bei 140° der größte Endwert erreicht ist. Infolge der Behandlung der Materialien mit A. im Laufe der Unten. werden stets zu niedrige Werte für den H_2O -Gehalt und zu hohe Säuresahlen gefunden, da stets etwas A. zurückgehalten wird.

III. Mitteilung: *Über die Bestimmung des Eisens in der Tinte.* (Vgl. S. 426.) 1. 10 ccm Tinte werden in einem Porzellantiegel zur Trockne verdampft und die organische Substanz durch Glühen zerstört (eine Verflüchtigung von $FeCl_3$ findet nicht statt). Der Rückstand wird in 1-2 ccm HCl (D. 1,12) unter Zusatz von etwas Chlorwasser gelöst, zur Trockne verdampft, mit konz. HCl wieder aufgenommen u. nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm W. u. 1 g KJ versetzt. Das ausgeschiedene J wird sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$ bis nahe zur Entfärbung abtitriert, die Lag. schnell zur vollständigen Abscheidung des J auf 55° erwärmt, wobei das sich ausscheidende J immer sofort durch $Na_2S_2O_3$ entfernt wird. Zur genauen Best. des Endpunktes kann man etwas Stärkelag. hinzufügen, doch muß in diesem Falle die Lag., wegen der Zersetzlichkeit der Jodstärke bei höherer Temperatur, unter 30° abgekühlt werden. — 2. Aus 10 ccm Tinte wird das Fe mit etwa 20 g Persulfat u. NH_4 quantitativ als $Fe(OH)_3$ gefällt, dieses in HCl gelöst und wie bei 1. titriert. Die Methode wurde mittels einer mit Gerb- und Gallussäure versetzten Ferrosulfatlag. von bestimmtem Gehalt kontrolliert. Eisengallustinten nach 1. und 2. analysiert, ergaben gut übereinstimmende Eisenwerte.

F. W. Hinrichsen. IV. Mitteilung: *Über die Best. von Gerb- und Gallussäure bei Ggw. von Eisensalzen.* Vf. fand, daß das in Mitt. II. angegebene Verf. zur Best. von Gerb- und Gallussäure auch bei Ggw. von Fe-Salzen anwendbar ist, wenn man, wie dort angegeben, das Auswaschen der Esterauszüge mit KCl-Lag. ausführt.

F. W. Hinrichsen. V. Mitteilung: *Über die Best. von Gerb- und Gallussäure bei Ggw. organischer, bei der Tintendarst. verwandter Stoffe.* Gummiarabicum, Glycerin, sowie Farbstoffe gehen zum Teil in den Essigester in Lag. u. beeinflussen dadurch wesentlich den Endwert. Um sicher zu sein, daß nicht etwa eine beträchtliche Menge Gerb- u. Gallussäure durch solche organische Stoffe ersetzt ist, welche in Essigester l. sind, ist es notwendig, noch ein Vergleichsverf. zu besitzen, das die im Trockenrückstand wirklich vorhandenen Säuren wenigstens annähernd zu bestimmen erlaubt. Vf. kommt nochmals auf die in Mitt. II. angeführten Ergebnisse der Verss. über das Trocknen der beiden Säuren zurück und schlägt vor, den Rückstand der Esterauszüge in W., statt in A. zu lösen. Gerbsäure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West. 24. 278-91. Dez. 1906. Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt. Abt. 5. [Allgem. Chem.])

GERZ

Technische Chemie.

A. Nolte, Abwasserfrage und Abwasserreinigung. Vf. streift die wirtschaftliche und rechtliche Seite der Abwasserfrage und schildert die verschiedenen Verff. der Abwasserreinigung. Von den mechanischen Verff. werden als Beispiele die Kläranlage der Stadt Köln, nach Angaben **STEUERNAGELS** erbaut, beschrieben (vgl. Mittlg. Kgl. Prüf.-Anst. f. Wasservers. u. Abwasserbes. 1904. Heft 4. 1; 1905. Heft 5. 175; C. 1904. II. 1582; 1905. I. 1195), die Anordnung eines Klärbrunnens, das System **RÖCKNER-ROTHE**, die neueren Klärvorrichtungen von **KREMER**, die namentlich für die Wiedergewinnung von Fetten und Seifen aus dem Abwasser dienen sollen. — Die biologischen Verff. bilden die zweite Gruppe der jetzt im Vordergrund stehenden Abwasserreinigungsmethoden. Vf. geht hierbei auf die *Abwasserreinigung und die Schlammfrage der Eisenhöfen* näher ein. Er empfiehlt, das etwa 50° warme und reine Kühlwasser der Gasmotoren zum Speisen der Dampfkessel zu verwerten oder nach Rückkühlung immer wieder zu verwenden, nachdem man das darin vorhandene Fett durch Ölabscheider abgefangen hat; es wird hierbei einer Neuerung Erwähnung getan, bei der die Pumpe durch einen automatischen Abscheider ersetzt ist. Die aus verschiedenen Betrieben stammenden sauren Abwässer werden in Entsäuerungs bassins mittels Dolomit neutralisiert. Besondere Schwierigkeiten bietet das *Abwasser von der Hochofengasreinigung* infolge seines Gehaltes an schlecht sedimentierenden Schwebestoffen. Durch große Becken, bei denen durch Verdunsten oder Versickern ein mehr oder weniger großer Teil des Abwassers gereinigt wird, oder durch Leiten über Schlackenhalde n läßt sich viel erreichen. Für die Entfernung des Schlammes aus den Becken eignet sich der von **SOMST & Co.** gebaute Bagger. — Eine Einrichtung, durch welche das *Abwasser der Kohlenwäsche* gleich von Kohlenstaub freigehalten und dadurch die Anlage von Klärteichen vermieden werden kann, ist die Staubabsaugung nach **SCHÖNDELING**.

Schließlich erwähnt Vf. das Projekt der Abwasserreinigung für das Emschergebiet, entworfen von **MIDDELDORF**. (Stahl u. Eisen 27. 131—36. 23/1. 166—73. 30/1. 1907. [1/7.* 1906.] Dillingen. Vortrag auf d. Hauptvers. d. Südwestdeutschen Luxemburg-Eisenhütte zu Trier.) **PROSKAUER**.

A. Frank, Borsäuregewinnung in Toskana. Der Vf. gibt eine Übersicht über das V. der Borsäure auf der Erde und die Verwendung der Säure und ihrer Salze. Hieran schließt sich eine Schilderung der Borsäuregewinnung aus den Sulfionen oder Fumarolen bei Larderello. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 258—62. 15/2. [5/1.] Charlottenburg. Vortr. im Ver. zur Beförderung des Gewerbefleißes.) **FRANZ**.

M. Gary, Veränderungen an Beton. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 23. 66; C. 1906. I. 294). Aus den vom Vf. angeführten Beispielen ersieht man, in welcher Weise undichte und unzureichend erhärtete Betonschichten im Süß- u. im Seewasser einem allmählichen Zerfall entgegengehen. Aus den hydraulischen Bindemitteln des Betons geht nach u. nach Ca(OH)_2 in Lag., das sich im Süßwasser durch CO_2 -Aufnahme als CaCO_3 abscheidet, im Seewasser aber aus den Mg-Salzen Mg(OH)_2 niederschlägt, das in Berührung mit Luft ebenfalls in Carbonat übergeht. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 273—75. Dez. 1906. Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt. Abt. 2.) **GEITZ**.

W. Lipin, Kupfer im Eisen. **WEDDING** u. **MÜLLER** (S. 592) haben durch ihre metallographischen Unters. die Resultate älterer Arbeiten von **COLBY** (Stahl u. Eisen

20. 54), LIPIN (Stahl u. Eisen 20. 536) und von STREAD u. EVANS (Journ. of the Iron and Steel Inst. 1901. I. 89) bestätigt. (Stahl u. Eisen 27. 99. 16/1. Petersburg.)

FRANZ

Fernand Chaine, *Über die neuen Bleiglanzentschweflungsprozesse*. Vf. weist darauf hin, daß MOSLAED (Moniteur scient. [4] 20. II. 789; C. 1906. II. 1886) in seiner Zusammenstellung über die neuen Bleiglanzentschweflungsprozesse das Verf. von LORTI (DRP. 169494; Franz. Pat. 346527) übersehen hat. Dieses vom Vf. näher beschriebene Verf. befindet sich in regelmäßigem Betriebe in der Fonderie de plomb de la Soc. anon. des mines des Bormettes. (Moniteur scient. [4] 21. I. 102—3. Febr.)

ROTH-Cöthen.

J. Rothe und F. W. Hinrichsen, *Über die Angreifbarkeit von Metallen durch feuchte Luft bei Gegenwart von Kohlensäure und schwefliger Säure*. Zum Löschen von Bränden, besonders auf Schiffen, ist wiederholt die Anwendung von Bomben mit SO_2 oder CO_2 vorgeschlagen worden. Vf. haben eine Reihe von Vers. angestellt zur Entscheidung der Frage, welches der beiden Gase den Angriff von Metallen oder Legierungen bei Ggw. von feuchter Luft mehr begünstigt. Sie kommen zu dem Resultat, daß selbst größere Mengen CO_2 kein stärkeres Rosten, als feuchte Luft allein bewirken; dagegen genügen schon geringe Mengen SO_2 , um die Metalle und Legierungen durch feuchte Luft stark angreifen zu lassen. Es ist daher der CO_2 für oben genannten Zweck der Vorsag zu geben. Die Gefahr der B. von brennbarem CO bei Verwendung von CO_2 durch reduzierende Substanzen (Kohle) ist wohl wegen der schnellen Luftzufuhr ausgeschlossen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 275—77. Dez. 1906. Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt. Abt. 5. [Allg. Chemie].)

GETZ

B. Gans, *Reinigung der Zuckereäfte von Kali und Natron mittels Aluminatsilicate*. Vf. benutzte die Eigenschaft wasserhaltiger kieselaurer Salse, sowohl natürlich vorkommender als künstlich hergestellter, aus alkal. oder neutralen Salssgg. die in diesen Salzen gebundenen Basen, teils durch Anlagerung, teils durch Austausch gegen die in den Silicaten gebundenen Basen aufzunehmen u. dem Lsgg. zu entziehen, zur Reinigung von Zucker-, resp. Melasselsgg. Der Gehalt besonders an Kalisalzen soll ja bekanntlich die Melassebildung fördern. Die Darst. der Aluminiumsilicate, in körniger oder blätteriger Form, die leicht durchlässig sind, bewirkt Vf. bei der Schmelze von Tonerde oder Tonerdesilicaten oder Aluminaten mit Alkalisilicaten oder Alkalicarbonaten unter Zusatz von Quarz oder quarzreichem Gestein, wobei letztere Zusätze so zu regulieren sind, daß alles Alkalicarbonat zers. ist. Beim Auslaugen dieser Schmelzen mit W. bleiben die Aluminatsilicate in der leicht durchlässigen Form, von hoher Absorptionskraft zurück. Wärme unterstützt den Austauschprozeß. Bei Filtriervers. konnte Vf. nachweisen, daß der Kaligehalt der Melassen um 86%, der Na-Gehalt um 42% gefallen war, der Gehalt an Ca war bedeutend gestiegen. Auch Dünnsaft wurde in der gleichen Weise behandelt und im Vakuum eingedampft. Es resultierte eine hellere Füllmasse. Die Alkalität der Zuckereäfte wird durch die Silicatfiltration nicht geändert. Die Regeneration des Silicats geschieht durch CaCl_2 -Lsg. unter B. von KCl und NaCl . Vf. macht auch Vorschläge zwecks Verwertung dieser Laugen. Vf. stellt größere Vers. in Zuckerfabriken in Aussicht, um die Vergrößerung der Zuckerausbeute infolge der Kalientfernung nachzuweisen. Auch zur Reinigung von W. u. Gewinnung guten Kesselspeisewassers lassen sich diese Aluminiumsilicate verwenden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zucker-Ind. 1907. 206—17. Febr. Berlin. Lab. f. Bodenkunde der K. Geolog. Landesanst. u. Bergakad.)

BRAHM.

Francis J. G. Beltzer, *Studien über die Celluloseester der Fettsäuren, Celluloseacetate*. Vf. erörtert zunächst die Konstitution der Cellulose, wie sie im Licht der heutigen Forschung erscheint, und beschreibt dann die zur technischen Darst. der Celluloseacetate vorgeschlagenen Verff. Besonders rentabel erscheint das neue Verf. von G. W. MILLS, zumal nach demselben ein in Handelsaceton l. Acetat erhalten wird. Von großer Bedeutung in technischer Hinsicht wäre für die Acetatindustrie ein billigeres Verf. zur Darst. von Acetanhydrid oder Acetylchlorid. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 9. 421—29. 16/12. 1906.) ROTH-Cöthen.

P. Gelmo und W. Suida, *Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern*. (III. Mitteilung.) (Vgl. SUIDA, S. 677.) In Fortsetzung der Unters. über die Einw. von Säuren auf Schafwolle wurden je 80 g Wolle mit 10 Gewichtsprozenten H_2SO_4 , konz. HCl oder sirupförmiger H_3PO_4 in je 3 l 95%ig. A. 1 Stde. lang bei Wasserbadtemperatur behandelt und nach dem Auswaschen wie früher titriert. Aus den Bestst. ergibt sich, daß auch HCl u. H_3PO_4 die basischen Eigenschaften der Wolle stark absättigen und hierbei in annähernd äquivalenter Menge aufgenommen werden. Die beiden Säuren lassen sich durch Behandeln der Wolle mit Ammoniumcarbonatlg. viel schwerer als H_2SO_4 wieder herausnehmen. Die mit alkoh. Säuren behandelte Wolle wird von sauren Farbstoffen intensiv, von basischen dagegen sehr schlecht angefärbt. Wird Wolle in absol. A. eingebracht und dieser dann mit gasförmigem HCl gesättigt, so verliert sie ihre Aufnahme-fähigkeit gegen basische Farbstoffe vollständig, wird aber von sauren intensiv angefärbt; diese Färbung ist gegen das Seifen beständig. Die Färbung mit sauren Farbstoffen verschwindet aber beim Seifen, wenn diese Wolle vor dem Färben in k. verd. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ eingelegt war, wobei also die Salze mit Farbsäuren die Seifenechtheit verloren haben. Salpetrige S. vermindert ebenfalls die basischen und erhöht die sauren Eigenschaften der Wolle, macht die Wolle außerdem sehr lichtempfindlich. Die durch Belichtung einer solchen Wolle entstehende Färbung liegt je nach der Menge der salpetrigen S. zwischen Gelb und Braunorange. Diese Färbungen werden durch Alkali viel intensiver. Eine Behandlung der Wolle mit PCl_5 ruft keine wesentlichen Veränderungen hervor. (Monatshefte f. Chemie 27. 1193—98. 31/12. [25/10.*] 1906; *Ztschr. f. Farbenindustrie* 6. 41—50. 1/2. 1907. [Dex. 1906.] Wien.) FRANZ.

Albert Hempel, *Über den gegenwärtigen Stand der Campherfabrikation*. Vf. schildert kurz die Gewinnung des natürlichen Camphers auf Formosa, sowie dessen Bedeutung auf dem Weltmarkte, und kritisiert dann auf Grund von Patenterteilungen u. -anmeldungen die verschiedenen Wege, auf denen man zur Zeit „synthetischen“ Campher aus Terpentinöl darstellen kann. Diese Wege sind: a) Einw. von Säuren (s. B. Oxalsäure) auf Terpentinöl; b) Einw. von Acetaten, besw. c) von Mg (HESSE) auf Pinenchlorhydrat; d) Darst. von Camphen, Hydratisierung zu Isoborneol und Oxydation. (*Chem.-Ztg.* 31. 6—8. 2/1. Leipsig-Plagwitz.) HAHN.

Albert Hesse, *Über den gegenwärtigen Stand der Campherfabrikation*. Vf. kritisiert einige Unrichtigkeiten des vorstehenden Aufsatzes. (*Chem.-Ztg.* 31. 101. 30/1. [24/1.] Berlin W. Lab. d. HOFMANN-Hauses.) HAHN.

Max Mayer und V. Altmayer, *Über die Bildung von Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohle*. Die Vff. ermittelten an der Hand von vier verschiedenen Kohlen den Einfluß der Temperatur auf die Ammoniakausbeute. Sie bestimmten außer dem NH_3 auch den im Koks zurückbleibenden und den elementar auftretenden N, ließen aber den im Teer und als Cyanverbb. vorhandenen N

unberücksichtigt. Sie studierten weiter den Einfluß von Verdünnungsgasen auf die NH_3 -Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen und die Wrkg. von Carbonaten u. Oxyden des Kalks und Eisens auf das Ausbringen des N in Form von NH_3 , endlich die Umwandlung des Koksstickstoffs in NH_3 mittels Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen. Zur Ermittlung der Ausbeute an NH_3 und elementarem N bei $600\text{--}900^\circ$ nahmen sie die trockene Dest. der Kohle in einem mit CO_2 gefüllten Bohr vor, befreiten die auftretenden Gase von Teer, NH_3 und Cyan, verbrannten sie dann in einem mit CuO beschickten Verbrennungsrohr zu Wasserdampf, CO_2 , resp. SO_2 , absorbierten letztere in einer SCHIFFSchen Bürette mit KOH , maßen das Restgas, leiteten es aus der SCHIFFSchen Bürette in eine JÄGERSche Vorrichtung zur Verbrennung des Methans und maßen den elementaren N zurück. Den N im Koksrückstand bestimmten sie nach KJELDAHL und das in konz. H_2SO_4 absorbierte NH_3 durch Dest. mit KOH und Absorption in einer bekannten Menge H_2SO_4 . Zur vollkommenen Beherrschung und genauen Einhaltung verschiedener Temperaturgrade verwandten sie elektrisch geheizte Röhrenöfen von HERAEUS und maßen die Temperatur mit thermoelektrischen Pyrometern nach LE CHATELIER.

Ihre Resultate sind: die wechselnden NH_3 -Mengen, die ein und dieselbe Kohle bei verschiedenen Temperaturen gibt, werden beeinflußt durch die Elementarzus. der Kohle und die Tatsache, daß Ammoniakgas bei allen höheren Temperaturen unbeständig und seine teilweise Erhaltung nur seiner Zerfallsträgheit zu verdanken ist. Je höher der Gehalt des Gases an NH_3 , je größer die glühende Oberfläche ist, und je länger das Gas mit dieser in Berührung bleibt, um so geringer ist die NH_3 -Ausbeute. Ggw. von CO_2 , bzw. CO , befördern die Entgasung des N bei hoher Temperatur, jedoch wird gleichzeitig das ursprünglich entstandene NH_3 zum großen Teil in die Elemente gespalten. Seine Zerfallstendenz wird durch Katalysatoren, wie Eisen und Eisenoxyde, befördert; daher kann der Aschengehalt der Kohlen unter Umständen nachteilig für die Gewinnung von NH_3 werden. In horizontalen Retorten streicht das Gas, resp. das NH_3 , den glühenden Wandflächen entlang über die Kohle hinweg und hat so in hohem Maße Gelegenheit zu zerfallen; aus stehenden Retorten dagegen entweicht es rasch und über relativ kalte Schichten des Kohlenkerns. Das Maximum des NH_3 -Ausbringens liegt bei ca. 800° , darüber steigt die Menge des elementaren N. Bei Vergasung der Kohle mit Wasserdampf wird das Maximum ebenfalls bei 800° erhalten. Die Ausbeuten an NH_3 dürften hier $50\text{--}60\%$ des N der Kohle betragen, und man hat damit ein Mittel, aus minderwertigen Brennstoffen (Torf und Braunkohle) unter Gewinnung von NH_3 , Kraftgas zu erzeugen, ein Prozeß, der von H. GROUVEN angeregt und von MOND erfolgreich in die Praxis umgesetzt worden ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 25—31. 12/1. 49—54. 19/1. Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. der Techn. Hochschule.) GERTZ.

C. Killing, *Der Auerstrumpf in der Wasserstoff-Chlor-Flamme*. Um das Zustandekommen der ungewöhnlichen Helligkeit des Auerstrumpfes aufzuklären, erzeugte Vf. ein Gasglühlicht, bei welchem Oxydation durch Luftauerstoff ausgeschlossen war, indem er aus einem Brenner, bei dem alle Metallteile vermieden waren, u. der einen Glühstrumpf trug, eine Wasserstoffflamme in Chlorgas brennen ließ. Hierbei leuchtete der Auerstrumpf mit außerordentlich blendendem, grünlichem Lichte, ohne daß er chemisch verändert wurde, da keine Spur von Thor- oder Cerchlorid danach in ihm nachweisbar war. Demnach dient das Cer bei den Verbrennungsvorgängen im gewöhnlichen Gasglühlicht nicht als Oxydationsvermittler. Vielleicht läßt sich das helle Leuchten der Auermischung, welches ohne Flamme nicht zustande kommt, dadurch erklären, daß im Mantel der Flamme eine so hohe Temperatur herrscht, wie sie selbst im elektrischen

Strome bei der hellsten Weißglut nicht erreicht wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 90—91. 2/2. Hagen i. W.-Delstern.)
HAHN.

R. Lepetit, Die italienische Industrie der Gerberei und Gerbstoffextrakte. Vf. gibt zunächst einen historischen Überblick, nach dem die ältesten Statuten einer Gerberinnung aus dem Jahre 1271 aus Venedig stammen. Alsdann zeigt Vf. durch statistische Daten, eine wie große Bedeutung die Gerberei und Gerbstoffextrakt-industrie für Italien besitzt. Schließlich verweist Vf. noch auf die wissenschaftlichen Arbeiten über Gerbstoffe, an denen sich auch italienische Forscher hervorragend beteiligt, und geht auf seine eigenen Arbeiten über die Einw. von Sulfiten auf Quebrachoextrakte (Chem. Ind. 26. 221; C. 1903. II. 163) ein. Übrigens erhielt Vf. bei Behandlung anderer Gerbestoffe mit w. Bisulfiten unter Druck nicht immer l. Prodd. wie beim Quebrachoextrakt. (Collegium 1907. 25—32. 20/1. und 33—37. 26/1. Vortrag auf dem Kongreß des Intern. Ver. der Lederind.-Chemiker in Frankfurt a. M.)
BOTH-Cöthen.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. Nr. 180832 vom 27/10. 1905. [7/2. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten. Wie bei der Einw. von Formaldehyd auf Hydrosulfit, so entstehen auch bei der Einw. von Aceton oder Äthylmethylketon auf alkalische Hydrosulfite Ketonsulfoxylate (vgl. Patentschrift 162875), die man durch Krystallisieren abtrennen kann. Diese Ketonsulfoxylate werden auch erhalten, wenn man die Einwirkungsprodd. von Bisulfit, Schweflige Säure oder Hydrosulfit auf Aceton oder Äthylmethylketon, besw. jene Verbb. in Ggw. der genannten Ketone der Reduktion unterwirft. Es wurde nun gefunden, daß die Ketonsulfoxylate in die beständigen Formaldehydsulfoxylate übergeführt werden können, indem man jene mit Formaldehyd versetzt. Das Stattfinden der Rk. ist daran zu erkennen, daß die mit der äquivalenten Menge Formaldehyd versetzte Lsg. des Ketonsulfoxylates in der Kälte Indigosulfosäure nicht mehr reduziert.

Kl. 12. Nr. 180864 vom 31/3. 1904. [8/2. 1907].

Richard Lauch und Arnold Voswinkel, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd. Molekulare Mengen von Tannin und Harnstoff reagieren mit Formaldehyd unter B. von Tanninmethylenharnstoff (vgl. Patent 160273; C. 1905. I. 1488). Es ist nun gefunden worden, daß auch bromierte Tannine, die für sich allein mit Formaldehyd z. B. gemäß Patentschrift 125305 (C. 1901. II. 1198) Methylendibromtannine geben, in Ggw. molekularer Mengen von Harnstoff mit Formaldehyd zu Bromtanninmethylenharnstoffen führen. Die Rk. verläuft vollkommen glatt. Diesen neuen Verbb. kommt infolge des Bromgehaltes eine wesentlich andere therapeutische Wrkg. zu als dem nicht bromierten Prod. des Patents 160273. (C. 1905. I. 1488.) Aus Bromtannin, Salzsäure, Harnstoff und Formaldehyd gewinnt man Bromtanninmethylenharnstoff (Bromgehalt 13—15%), ein lockeres, hellbräunlichgelbes Pulver, das durch Trocknen bei höherer Temperatur intensiv gelb gefärbt wird, schm. noch nicht bei 240° u. ist fast unl. in absolutem A., klar l. bei 50—60° in kohlensaurem

Alkali, sowie mit borsaurem oder phosphorsaurem Natrium. *Diobromtanninmethylenarnstoff* schm. unter Zers. bei 210° u. ist all. in A.

Kl. 12. Nr. 180875 vom 27/10. 1906. [19/2. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure. Das Verfahren zur Darst. von *Thioglykolsäure* aus *Chloressigsäure* besteht darin, daß man die Salze der Chloressigsäure mit den aus Alkali- oder den Erdalkalidisulfiden durch Einw. von Schwefel erhältlichen Polysulfiden umsetzt u. die so erhaltenen Reaktionsprodd. hierauf mit einem Reduktionsmittel behandelt. Bei den in der Patentschrift angegebenen Beispielen wird die Reduktion der als Zwischenprod. auftretenden *Dithioglykolsäure* durch Zinktausch bewirkt.

Kl. 12. Nr. 180729 vom 20/7. 1901. [24/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179980 vom 2/2. 1900; C. 1907. I. 436.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von die Oxyde, besw. Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen. Es wurde gefunden, daß nach dem Verfahren des Hauptpatentes nicht nur Silber- u. Quecksilberoxyd sich auf dem beschriebenen Wege in Form von Kolloiden gewinnen lassen, sondern daß auch eine ganze Reihe von anderen Schwermetallen in derselben Weise in *kolloidale Oxyde*, besw. *Hydroxyde* überführbar sind. Ausgeschlossen sind hiervon jene Oxyde u. Hydroxyde, die sich in ätzenden Alkalien lösen, wie z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, etc. Dagegen lassen sich die Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan in kolloidaler Form gewinnen. Zu ihrer Darst. werden die Natriumsalze der Eiweißspaltungsprodd. mit der wss. Lsg. des betreffenden Schwermetallsalzes so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man kann diesen nun entweder sofort in überschüssiger Natronlauge lösen und die Lsg. durch Dialyse von überschüssiger Lauge und Natriumsalz befreien oder den Nd. abfiltrieren, auswaschen und in der ebenen Lsg. ausreichenden Menge Alkali aufnehmen. Durch vorsichtiges Eindampfen, am besten im Vakuum, gewinnt man die Prodd. in fester, wasserl. Form. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von kolloidalem *Eisenhydroxyd* und *Kobalthydroxyd*; außerdem sind *Nickelhydroxyd* und *Manganhydroxyd* erwähnt. Besonders geeignet sind für die Darst. der Kolloide die Alkalisalze der *Protalbinsäure* (aus Ei- und Serumalbumin und aus Casein). Die Na-Salze der *Lysalbinsäure* (aus den genannten Eiweißstoffen) und der künstlichen *Albumosen* (z. B. Pepton Witte) halten gewisse Oxyde, speziell des Eisens, schwierig oder gar nicht in kolloidaler Lsg. Natriumsalze der *Lysalbinsäure* aus Kasein und die der käuflichen Albumose (Pepton Witte) geben mit l. Eisensalzen Fällungen, aus denen auf Zusatz von NaOH sofort unl. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abgeschieden wird. Dagegen verhalten sie sich allen anderen erwähnten Schwermetallsalzen gegenüber normal, d. h. sie geben damit kolloidale Oxyde, besw. Hydroxyde. Die nach dem Verfahren erhaltenen kolloidalen Schwermetallverb. sollen zu therapeutischen Zwecken als Heilmittel sowie in der keramischen Industrie zur Erzeugung von Färbungen Verwendung finden.

Kl. 12. Nr. 180730 vom 20/7. 1901. [25/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179980 vom 2/2. 1900; früheres Zus.-Pat. 180729; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Gemischen, welche mehrere Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten. Es wurde gefunden, daß sich nach dem Verf. des Hauptpatentes nicht nur kolloidale Lsgg. einheitlicher Oxyde, besw. Hydroxyde darstellen lassen sondern

daß es gelingt, mittels ein und desselben Alkalisalzes der Eiweißspaltungsprodd. durch aufeinanderfolgendes Fällen mit verschiedenen wss. Lsgg. von Schwermetallen (*Silber, Gold, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan u. Wismut*), wobei nach jeder Fällung wieder mit ätzendem Alkali der entstandene Nd. gelöst wird, Kolloide zu erhalten, welche aus zwei bis drei und mehr kolloidalen Schwermetalloxyden, bezw. -hydroxyden zusammengesetzt sind. Auch die Lsgg. dieser Kolloidgemische lassen sich durch Eindampfen im Vakuum in fester, wasserl. Form gewinnen. Nach dieser Methode ist die Darst. aller möglichen Kombinationen kolloidaler Oxyde der genannten Schwermetalle möglich. Nicht verwendbar sind Salze von Metallen, deren Oxyde u. Hydroxyde sich in ätzenden Alkalien lösen, z. B. von Aluminium, Chrom, Zink und Blei.

Kl. 22r. Nr. 178983 vom 8/11. 1905. [29/11. 1906].

Julius Frölich, Frankfurt a. O., *Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß, Lithopon und Zinksulfid*. Um gut deckendes Bleiweiß, wie es bisher nur nach dem umständlichen holländischen Verf. erhalten werden konnte, u. ebenso Lithopon u. Zinksulfid auf dem bequemeren Wege der Fällung aus den entsprechenden Salzlsgg. darzustellen, wird diese nunmehr bei Gegenwart von *Kolloiden* vorgenommen, u. zwar solcher, welche mit den Salzlsgg. selbst keine Ndd. ergeben, also beispielsweise *Gelatine, Leim, alle Gummiarten (Dextrin, Gummi arabicum usw.), Saccharose, Lävulose* und andere *Zuckerarten* usw. Die Menge der den Salzlsgg. zuzusetzenden Kolloide ist unabhängig von der Konzentration der ersteren und kann in den weitesten Grenzen schwanken. Die auf diesem Wege hergestellten Farben sind den nach den üblichen Fällungsmethoden erhaltenen an *Deckkraft* erheblich überlegen.

Kl. 22r. Nr. 179022 vom 22/5. 1904. [29/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167172 vom 19/2. 1904; vgl. frühere Zus.-Patt. 167498 und 171872; C. 1906. II. 726.)

Henry William de Stucklé, Dieuze, Els.-Lothr., *Apparat zur Darstellung von Schwefelsink*. Voraussetzung für die gewerbliche Herst. von Schwefelsink und Alkali-, sowie Erdalkalihydraten nach dem Verf. des Hauptpat. ist, daß nach der B. einer bestimmten Menge von Alkali-, bezw. Erdalkalisinkat in die Lsg. eine derartige Menge einer wss. Lsg. von Schwefelalkali, bezw. Schwefelerdalkali eingeführt wird, daß das gebildete Alkali-, bezw. Erdalkalisinkat nicht vollständig umgesetzt wird, damit eine dauernde Wasserstoffentw. gesichert ist. Bei dem neuen App. wird nun diese dauernde Wasserstoffentw. für die selbsttätige Zuführung des Schwefelalkalis, bezw. Schwefelerdalkalis zum Reaktionsbehälter nutzbar gemacht, zu welchem Zweck in die zwischen dem Reaktionsbehälter u. dem Schwefelalkali-, bezw. Schwefelerdalkalibehälter bestehende Leitung ein mit dem Reaktionsbehälter verbundener Druckregulator eingeschaltet wird, welcher ein in der Schwefelalkalileitung angeordnetes Ventil nach Maßgabe der entwickelten Wasserstoffmenge beeinflusst. Ferner dreht sich in dem Reaktionsbehälter ein schüsselförmiges Sieb, welches das Zink aufnimmt u. seine Ausbreitung in großer Fläche, sowie die fortwährende Zirkulation der Reaktionsfl. durch die Zinkmasse gestattet, damit diese fortwährend von dem gebildeten Zinksulfid durch Waschen getrennt wird, der Wasserstoff stetig nach dem Druckbehälter gelangen kann, u. somit Stöße auf das Durchflußventil der Schwefelalkalileitung vermieden werden.

Kl. 22r. Nr. 179179 vom 28/5. 1903. [27/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 127467 vom 29/10. 1899; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 138940 und C. 1902. I. 387.)

Gottfr. Wegelin, Kalscheuren, *Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer*

und anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen. Bei dieser Ausführungsform des geschützten Verf. fällt die äußere Beheizung des Destillations-(Brennstoff-)behälters fort, und es wird nur die strahlende Hitze des oberhalb des Flüssigkeitsspiegels verbrennenden Gas- u. Luftgemisches zur Dest. nutzbar gemacht, während gleichzeitig die Destillationsfl. durch Einblasen eines unter Spannung stehenden, gegebenenfalls angewärmten Gases, wie Kohlensäure, oder von Wasserdampf oder aber durch ein Rührwerk in fortdauernde Unruhe und Umwälzung behufs Verhinderung einer oberflächlichen Schlacken- und Koksbildung versetzt wird.

Kl. 231. Nr. 178770 vom 25/6. 1904. [26/11. 1906].

Otto Schneider, Nürnberg, Verfahren zur Herstellung von Leim oder Gelatine. Zur Darst. von Leim oder Gelatine insbesondere als Ersatz des teuren Gelatineleims werden die Rohmaterialien — *Knochen, Leimleder* und sonstige leimgebende Substanzen — vor oder nach dem Tränken mit einer *Lsg. von phosphorsauren Salzen*, beispielsweise von *phosphorsaurem Natrium*, der Einw. verd. *Schwefelsäure* unterworfen und dann in bekannter Weise auf Leim oder Gelatine verarbeitet. Das in die Kanäle, Poren und in die Substanz der Rohmaterialien eingedrungene phosphorsaure Natrium wird durch die Behandlung mit Schwefelsäure in Phosphorsäure u. schwefelsaures Natrium umgewandelt, die beide eine starke Lösungskraft für den phosphorsauen Kalk der Knochen nebst einer großen Bleichkraft haben und bei dem Leimleder die Entgerbung, sowie die Schwellung der Haut in ganz vorzüglicher u. schnellster Weise unter gleichzeitiger Bleichung der Rohmaterialien bewirken. Dadurch, daß man die verd. Schwefelsäure oder eine andere Säure längere Zeit auf das Rohmaterial mit oder ohne häufigen Wechsel dieser Lsgg. einwirken läßt, kann dieser Erfolg ganz bedeutend verstärkt werden, so daß mit oder auch ohne jede weitere Bleichung in bekannter Weise mit schwefliger Säure, Phosphorsäure oder anderen bekannten Säuren schon ganz helle, transparente Leime erzielt werden.

Kl. 23a. Nr. 178185 vom 20/4. 1904. [22/11. 1906].

Hermann Kirohner, Sprottau, Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe. Um bei dem Verf. des Pat. 150264 (vgl. C. 1904. I. 1309), wonach das aus dem Entfettungsapp. abströmende Benzol-Wasserdampfgemisch vor dem Eintritt in den Wasserscheider in einem Rohrsystem mindestens so weit gekühlt wird, daß es seine Spannung über den Atmosphärendruck verloren hat, eine Entleerung der Kühlschlange zu beliebigen Zeiten u. von zahlreichen Punkten derselben zu ermöglichen, werden die fl. Prodd. so tief unter den Flüssigkeitsspiegel des Scheidegefäßes geleitet, daß die Flüssigkeitssäule dem größten in dem Kühler vorhandenen Gasdruck das Gleichgewicht hält. Infolgedessen gestattet die Flüssigkeitssäule nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren zwar den Eintritt der tropfbar fl. Prodd., verhindert aber den Eintritt der gasförmigen. Da auf diese Weise das Lösungsmittel der Kühlschlange früher entzogen wird, so kann es auch heißer als bisher gewonnen werden.

Kl. 23a. Nr. 178804 vom 23/1. 1906. [27/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163 254 vom 15/10. 1903; vgl. C. 1905. II. 1304.)

Aktiengesellschaft Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei, Bremen, Verfahren zur Zerlegung des Wollfettes in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil. Es hat sich ergeben, daß es nicht nötig ist, zur Extraktion der *Lanogene* aus der *Knochenkohle* die teuren Lösungsmittel (A., Ä. etc.) allein zu verwenden, daß es vielmehr schon genügt, wenn diese Lösungs-

mittel in selbst großer Verdünnung mit denjenigen viel billigeren Mitteln zur Verwendung kommen, welche für sich nicht instande sind, die Lanogene von der Kohle zu trennen. So genügt z. B. *Benzin*, welchem nur 5–10% *Spiritus* von 95° beigemengt wird, vollständig, um die Lanogene von der Kohle quantitativ zu trennen, so daß selbst absoluter A. nachher aus der so extrahierten Kohle nichts mehr aussieht.

Kl. 23b. Nr. 179449 vom 3/1. 1902. [24/11. 1906].

Naßextraktion, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Extrahieren von Fett und Wachs aus feuchten Rohstoffen*. Zur Extraktion von Fett u. Wachs aus feuchten Rohstoffen werden dieselben in einem Extraktionsapp. mit den Dämpfen eines der nachstehend genannten unter 100° sd. Lösungsmittel, *Bzl.*, *Schneefekohlenstoff*, *Aceton*, *A.*, *Chlf.*, *Tetrachlorkohlenstoff* oder *Ä.*, unter Ausschluß von Ben., behandelt u. die Dämpfe des Lösungsmittels in bekannter Weise mit den Wasserdämpfen in besonderer Vorlage kondensiert. In erster Linie sollen nach dem Verf. *Torf*, *Braunkohle*, geformter *Sedimentschlamm* von *Abwässern* u. ähnliche verhältnismäßig stark wasserhaltigen Materialien unzerkleinert ausgezogen werden. Des weiteren lassen sich hiernach auch *Wolle* und ganze *Früchte*, so beispielsweise auch *frische Palmfrüchte* mit Vorteil ohne vorausgehendes Trocknen aussiehen.

Kl. 26a. Nr. 178635 vom 14/5. 1905. [29/11. 1906].

Walther Feld, Hönningen am Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Cyan aus Gasen*. Bei der Auswaschung des Cyans aus Gasen der Kohlendestillation, z. B. aus dem Leuchtgas und aus Kokereigasen, wobei das Gas mit Eisenverb. in Ggw. von basischen Substanzen, wie Alkalien, Erdalkalien, Magnesia, Ammoniak behandelt wird, wird die Bindung des Cyans durch das Eisen infolge des stets vorhandenen Schwefelwasserstoffs u. die dadurch bewirkte Überführung des Eisens in Eisensulfid sehr verlangsamt, da dieselbe erst infolge einer sekundären Reaktion erfolgt. Die B. von *Eisensulfid* soll nun dadurch fast vollständig vermieden werden, daß man die zum Waschprozeß bestimmte Eisenverb., ehe man sie mit dem *Schneefekwasserstoff* enthaltenden Gase zusammenbringt, mit einem *Ferrocyanals* der Alkalien, Erdalkalien, des Ammoniaks, der Magnesia oder ähnlichen Salzen behandelt, wodurch das in diesen Salzen an die Base gebundene Cyan mit dem frisch zugeführten Eisen in Verb. tritt, wie dies in der nachstehenden Gleichung dargestellt ist:



Die Wahl des betreffenden Ferrocyanals ist dabei gleichgültig; dasselbe kann sowohl l., wie unl. sein, wie z. B. $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ und andere unl. Doppelsalze. Die erfolgende Rk. ist nunmehr eine primäre, gemäß folgender Gleichung:



Das Verf. kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die frisch in den Cyanwaschprozeß einsuführende Eisenverb. mit einer solchen Menge bereits zum Waschen von cyanhaltigem Gas benutzter Lauge oder Schlamm mischt, daß das gesamte Eisen der frisch zugeführten Eisenverb. an Cyan gebunden wird.

Kl. 29b. Nr. 177957 vom 16/12. 1905. [15/11. 1906].

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon-Montplaisir (Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselösungen*. Bei der Herst. von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselagg. zeigen sich sowohl bei dem trockenen, als bei dem nassen Erstarrungsverf. Übelstände; bei ersterem reißen die Fäden, bei letzterem verlieren dieselben ihre

Gestalt infolge nur oberflächlicher Erstarrung namentlich bei der Gewinnung starker Fäden, wie die von *künstlichem Roßhaar*. Diese Übelstände sollen nun dadurch vermieden werden, daß man den aus der Düse austretenden Faden mit einer Fl. in Berührung bringt, welche aus einem beliebigen Lösungsmittel für Nitrocellulose unter Zusatz solcher Mengen anderer Fl. bereitet wird, daß das Lösungsmittel sein Lösungsvermögen für Nitrocellulose gerade verliert. Eine solche Fl. ist z. B. mit 5 bis 8%, W. versetzter *Methylalkohol*, der für sich, d. h. ohne Wasserversatz, bekanntlich ein vorzügliches Lösungsmittel für Nitrocellulose ist, dagegen nach dem Zusatz der erwähnten geringen Wassermenge auf Nitrocellulose allg. ausfällend wirkt. Ebenso verhalten sich andere Lösungsmittel, z. B. reiner oder denaturierter *Alkohol*, *Alkohol-Äthergemische*, *Äther*, *Aceton*, *Essigsäure*, wenn ihnen andere Stoffe, wie *Wasser*, *Säuren*, *Alkalien* oder dergl., nur in solchen Mengen zugesetzt werden, daß dadurch das Lösungsvermögen der zuerst genannten Fl. für Nitrocellulose gerade aufgehoben wird. Bringt man den aus der Düse austretenden Faden mit solchen Fl. zusammen, deren D. zudem annähernd gleich demjenigen des Nitrocellulosefadens ist, so wird der Faden sofort zum Erstarren gebracht, ohne daß die ihm durch die Düse gegebene Stärke oder Gestalt auch nur in geringsten verändert wird. Man ist daher in der Lage, sehr gleichmäßige Fäden und selbst Bänder aus Nitrocellulose zu erzeugen, und erleidet keine Verluste an Lösungsmittel, da dieses von der Fl., mit welcher der Faden in Berührung kommt, zurückgehalten wird und daraus durch fraktionierte Dest. wiedergewonnen werden kann. Es muß unbedingt darauf geachtet werden, daß dem Nitrocelluloselösungsmittel nur solche Mengen anderer Stoffe zugesetzt werden, daß dadurch sein Lösungsvermögen für Nitrocellulose gerade aufgehoben wird; Zusätze in größeren Mengen haben die obenerwähnten Nachteile.

Bibliographie.

- Strunz, F., Johann Baptist van Helmont (1577—1644). Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaften. Wien 1907. gr. 8. 66 SS. Mark 2,50.
- Süvern, K., Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften u. Verwendung. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1907. gr. 8. VII und 247 SS. mit 61 Figuren und 4 Musterbeilagen. Leinenband. Mark 10.
- Titherley, A. W., Laboratory Course of Organic Chemistry. Including qualitative organic Analysis. London 1906. 8. 244 pg. cloth. Mark 5,50.
- Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 4., erweiterte Auflage. Band II: Quantitative Analyse. Wien 1907. gr. 8. 650 SS. mit 2 Tabellen und 109 Figuren. Mark 11.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1905—1907. 471 u. 650 SS. Mark 19.
- Warburg, E., Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 9., vermehrte Auflage. Tübingen 1906. gr. 8. XXII u. 430 SS. mit 428 Figuren. Mark 7.
- Weinschenk, E., Grundzüge der Gesteinskunde. 2., umgearbeitete Auflage. (Zwei Teile.) Teil I: Allgemeine Gesteinskunde als Grundlage der Geologie. Freiburg 1906. 8. VIII u. 228 SS. mit 6 Tafeln u. 100 Figg. Leinenband. Mark 6.
- Windisch, W., Das chemische Laboratorium des Brauers. Anleitung zur chemisch-technischen Betriebskontrolle für Studierende und Praktiker. 6., erweiterte Auflage. Berlin 1906. gr. 8. XXIV und 445 SS. mit 86 Figuren. Leinenband. Mark 16.



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [133]
chemische und technische Artikel, Laboratorien-Utensilien etc.

Gegründet 1903 mit 6 Arbeitern. heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.

Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation

für technische und chirurgische Zwecke.

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger, Gegründet 1864. Darmstadt. Gegründet 1864.

Trocken-Apparate

für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in grössten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düng-fabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jeders. im Besein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler

zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmelde und Apparatebau - Anstalt.

[153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs maßl. Besprechung projeklierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

Königliche Technische Hochschule zu Danzig

(Danzig-Langfuhr, Gosslerallee).

[163]

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1907 finden vom 1. März bis 21. April 1907 statt. Beg. der Vorlesungen Ende April 1907. Das Progr. wird vom Sekretariat gegen Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg., versandt. Der Rektor.

Chemiker, Dr. phil., der als Ass. an Univ. tätig war, längere Zeit praktisch gearbeitet, in Farbstoff und Gerbverfahr. spez. Kenntnisse hat, wünscht sich an industr. Unternehmen evtl. kapitalistisch zu beteiligen. Mitteil. unter F. 2 M. 4023 an Rudolf Mosse, Frankfurt a. M.

[166]

In gutem Zustande befindliche gebrauchte eiserne Kesselwaggons

von 10, 12 $\frac{1}{2}$, oder 15 Tonnen Tragkraft werden zu kaufen gesucht. Offerten mit Angabe der Konstruktion u. Depotstation sub. „A. O. 2206“ an Rudolf Mosse, Budapest.

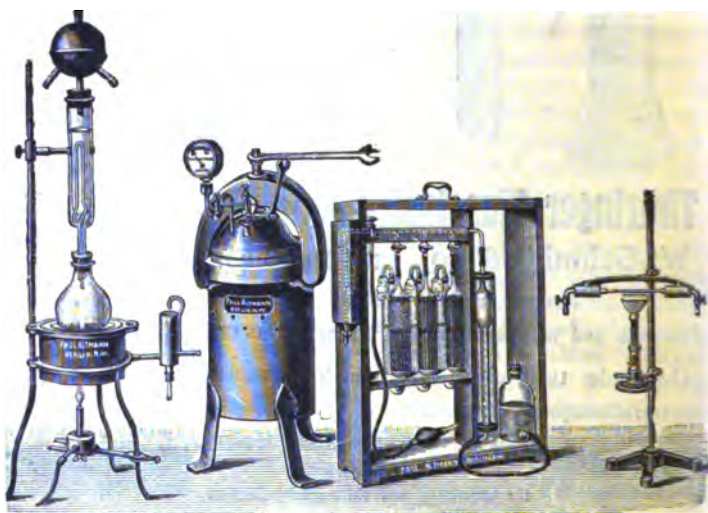
[164]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

„Chemisches Zentralblatt“

komplette Serien sowie einzelne Bände sucht stets zu kaufen

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen.
Anfragen werden prompt beantwortet. [139]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Ein- u. Kühlmachines
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Kühlerapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Verwärmer
Wasserröhrenzüge
Wasserhaltungen u. v.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 88 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäss nur vorzüglichster und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemässer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvert. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Van Laar (J. J.), Anomale Siedepunkterhöhung u. Molekularzustand des Lösungsmittels 861.
Lehmann (E.), Trennung von Farbstoffen durch Diffusion 861.
Brill (O.), Berechnung der Dampfdichten dissozierender Substanzen 862.
Bancroft (W. D.), Photochemie u. Phasenregel 863.
Adams (J. M.), Spektrum v. Röntgenstrahlen; selektive Absorption in Metallen 863.
de Kowalski (J.), Phosphorescenz u. Fluorescenz 864.
Rosanoff (M. A.), Optische Superposition 864.

Anorganische Chemie.

- Fischer (F.) u. Massenez (K.), Darst. von Ozon durch Elektrolyse 865.
Van Emster (K.), Dichte und Prozentgehalt von wss. Überchlorsäurelagg. 866.
Lebeau (P.), Einw. von Cl auf Br 867.
Turrentine (I. W.), Kupferkathoden in HNO_3 867.

- Dufour (A.), Einw. von H auf Si u. SiO_2 867.
Kurnakow (N.) u. Shemtschushny (S.), Isomorphismus der K- u. Na-Verbb. 867.
Shemtschushny (S.), Schmelzen von KCl mit K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und AgCl 867.
Rinne (R.), Verh. von Magnesiumcarbonat beim Kochen der Lag. 868.
Orlow (N.), Darst. von reinen Praseodymverbindungen 868.
Mascarelli (L.), Zwei Formen von HgJ_2 868.
Gallagher (F. E.), Allotropes Ag 868.
Kurnakow (N.) u. Kusnezow (A.), Cadmide des Na 869.
Ruff (O.), Eisner (F.) und Heller (W.), Fluoride des sechswertigen Wolframs 869.
Gutbier (A.), Zwicker (H.) u. Weil (H.), Halogenosalze des Rutheniums 870.

Organische Chemie.

- Menschutkin (B.), Krystallalkoholate 871.
Sommelet, Äther mit komplexen Funktionen 871.

Torrese (R.), Inversionsvermögen v. Pseudo-
säuren mit komplexer Funktion 875.
Alexejew (D.), Periodische Erscheinungen
bei Krystallisation 875.
Goldschmidt (H.) und Scholz (V.), Ver-
seifungsgeschwindigkeit von Keto- und Oxy-
säureestern 876.
Fischer (Emil), Waldensche Umkehrung 876.
Kühling (O.), Elektrolyse des Glykokolls
879.
Orton (K. J. P.) u. Jones (E. T.), Verwend.
des Acetanhydrids bei Nitrierungen 879.
Menschutkin (B.), Hydrate von $MgBr_2$ u.
 MgJ_2 ; Verbb. mit Anilin u. Phenylhydrazin
880.
Grandmougin (E.), Einw. von Natrium-
hydrosulfit auf Diazoniumsalze 880.
Hantzsch (A.), Isomerie von Nitrophenol-
salzen; m-Chinoloide 880.
Zinke (Th.) u. Klostermann (W.), Einw.
von HNO_3 auf Halogenderivate von o-Al-
kylphenolen 883.
Mascarelli (L.), Verh. von Benzaldehyd
bei Ggw. von Jodbenzol unter der Einw.
des Lichts 884.
Abati (G.) u. Gallo (P.), Einw. v. Phenyl-
isocyanat auf Phenylaminsäuren 884.
Ley (H.) und Krafft (P.), Anomale Metall-
salze der Oxyamidine etc. 884.
Ley (H.) u. Werner (F.), Farbige, komplexe
Metallsalze der Säureimide 885.
Abati (G.) u. de Bernardinis (L.), Hydro-
phthalsäureanhydride 886.
Abati (G.), Affinitätskonstante der Hydro-
phthalsäureanhydride 886.
Abati (G.) u. Contaldi (A.), Umwandlung des
Dihydrophthalsäureanhydrids durch Wärme.
p-Methoxyphenylhydrophthalsäureimide 886.
Abati (G.), Einfl. der Stellung der Äthyl-
bindung auf die Eigenschaften ungesättigter
alicyclischer Säuren 886. — Die $\Delta^{2,5}$ -Di-
hydrophthalsäure 886.
Abati (G.) und Minerva (S.), Redukt. der
Phthalsäure mit Natriumamalgam 887.
Wallach (O.), Terpinen 887. — Sabinen;
Bez. zum Terpinen 889.
Wallach (O.) u. Bödecker (F.), Terpinenol
des Majoranöls 891.
Wallach (O.), Dipenten 891.
von Liebig (H.), Abkömmlinge des m-Tetra-
2,6-dioxytritanols 892.
Kehrmann (F.) und Winkelmann (A.),
Azoxinderivate d. Phenanthrenchinons 897.
Padoa (M.) u. Carughi (A.), Umwandlung
des Chinolins in Methylketol 899.
Königs (W.), Bernhart (K.) u. Ibele (J.),
Oxim des N-Methyleinchotoxins 899.
Fischer (Emil) u. Raske (K.), Stereochemie
der 2,5-Diketopiperazine 900.
Siegfried (M.), Caseinokrylin 900.
Robertson (T. B.), Casein; Hydrolyse durch
Trypsin 901.

Physiologische Chemie.

Vintilesco (J.), Syringin und Jasmiflorin
902.

Hérissey (H.), Prulaurasin in *Cotoneaster*
microphylla Wall 902.
Abel (J. J.) u. Ferd (W. W.), Giftstoffe von
Amanita phalloides 902.
von Morgenstern (F.), Solanin Gehalt der
Kartoffeln; Einfl. der Bodenkultur auf die
B. von Solanin 903.
Zimmermann (A.), Keimung der Samen
von *Acacia decurrens* nach Behandlung mit
 H_2SO_4 903.
Roure-Bertrand fils, Bildung, Verteilung
und Zirkulation der Riechstoffe bei den
Pflanzen 903.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Bildung
und Verteilung des ätherischen Öls in einer
perennierenden Pflanze 905.
Kastle (J. H.) u. Amoss (H. L.), Peroxydase-
tätigkeit des Blutes 905.
Filippi (E.), Katalyse des H_2O_2 in Ggw.
von Blutarten 905.
Perrucci (A.), Einfl. der Chloroformnarkose
auf das Blut 905.
Sollmann (T.), Menschlicher Chylus 906.
Köhler (A.), Honeamp (F.) und Eisen-
kolbe (P.), Assimilation der Phosphorsäure
und des Kalks aus Kalkphosphaten durch
wachsende Tiere 906.

Agrikulturchemie.

Haselhoff (E.), Haferkörner 906.
Ampola (G.) und Sante de Grazia, De-
nitrifikation des Erdbodens 906.
Blanc (E.), Kalkkonkretionen 906.
Perotti (R.), Zers. des Calciumcyanamids
durch Bakterien 907.
Böttcher (O.), Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ auf
die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphor-
säure 907.
Westhauser (F.) u. Zielstorff (W.), Einfl.
von Kalk- u. Magnesiadüngung auf Phosphat-
düngung 907.
Honecamp (F.), Zus. und Verdaulichkeit der
Zuckersohnitzel 907.
Morgen (A.), Beger (C.) u. Westhauser
(F.), Einfl. der nichtweißartigen N-Verbb.
der Futtermittel auf die Milchproduktion
907.
Kellner (O.) u. Lepoutre (L.), Verdaulich-
keit eines fettreichen Reisfuttermehles 907.
Kellner (O.), Just (M.), Honecamp (F.),
Popp (M.) u. Lepoutre (L.), Verdaulich-
keit des Roggenfuttermehles 908.

Analytische Chemie.

Guigues (P.), Meßapp. 908.
Koeber (M.), Destillationskolben zur Untera-
von Trinkbranntweinen 908.
Fromme, Gärungssaccharometer 909.
Subow (P.), Verwend. des elektrolyt. O in
der calorimetr. Bombe 909.
Meyer (G. C.), Phosphorwolframsäure als
Reagens auf K 909.
Lelli (F. F.), Nachweis d. Natriumdicarbonats
in Milch mittels Aspirins 909.

Heyn (E.), Ätzverfahren zur Gefügeunters.
des schmelzbaren Eisens 909.
Moser (L.), Volumetr. Best. des Cu mit KJ
910.
Comanducci (E.), Rk. der Ameisensäure 910.
Dakin (H. D.), Glyoxylsäurerk. für Tryptophan, Indol und Skatol 910.
Comanducci (E.), Oxydationsindex v. Milch
911.
Grindley (H. S.) und Woods (H. S.), Best.
von Kreatinin und Kreatin in Fleisch und
Fleischpräparaten 911.
Buchner (G.), Verseifung des Bienenwachses
911.
von Buchka (K.), Untera. von Trinkbrannt-
weinen auf Denaturierungsmittel 911.

Technische Chemie.

Lenze (W. J.), Kammerapp. 912.
Hermann, Kalk-Magnesium-Orthosilicatreihe
912.
Lumière (A. und L.) u. Seyewetz (A.),
Photograph. Forschungen 912.
Welwart, Verfälschung von Naturschellack
912.
Dalén (G.), Flecke im Papier 912.

Patente.

Fritsche (G.), Darst. von Kunsthefe für die
Spirituserzeugung 913*.
Verein der Spiritus-Fabrikanten in
Deutschland, Essigbereitung unter Ver-
wend. von Metallsalzen 913*.
Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H.
Noerdlinger, Wasserdichtmachen und
Färben von Pflanzenfaserstoffen 913*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabri-
kation, Färben von Haaren 913*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik,
Fixieren des Kondensationsprodukts aus β -
Methylanthrachinon etc. auf der Faser 914*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius &
Brüning, Drucken von Indanthren und
Flavanthren 914*.
Luedicke (H.), Darst. von Torfbriketts 914*.
Prache (Ch. L.) u. Bouillon (Ch. G. V.),
Konzentration von Flüssigkeit 914*.

Aktieselskabet det Norske Kvælstof-
kompagni, Ofen zur Behandlung von
Gasen mit einer durch einen Magneten aus-
gebreiteten elektr. Flamme 915*.
Birkeland (K.), Durchführung endothermisch
verlaufender Rkk. in Gasen unter Anwend.
des Lichtbogens 915*.
Goldsobel (A. G.), Darst. von 9,12-Diketo-
stearinsäure 916*.
Flügge (A.), Darst. reinen Eisencarbonats 916*.
Merck (E.), Imprägnierung von Baumwoll-
stoffen mit Methylenditanin 916*.
Marie-Joseph-Roger Teillard Rancil-
lac de Chasselles, Darst. eines Glas-
ersatzes 916*.
Cave-Browne-Cave (H. W.), Plastisch-
machen von Celluloid 917*.
The Mond nickel company, Behandlung
von Nickelernen etc. mit CO 917*.
Beutell (A.), Quecksilberluftpumpe 917*.
Brendler (W.), Ablesevorrichtung f. Büretten
etc. 917*.
Löwenstein (L.), App. zur Analyse von
Gaasmischen durch Diffusion 917*.
Garantol-Gesellschaft, Konservieren von
Eiern 918*.
Dubuisson (A.), Vorrichtung zur Wieder-
herstellung von zerlegter Butter 918*.
Silfverling (A.) u. Franzén (F. Z.), Ste-
rillisieren von Fll. mit H_2O_2 etc. 918*.
Wendt (G.), Rösten und Aufschließen von
Kakaobohnen 918*.
Marsmann (G. E.), Gewinnung von trockenem
Milchweiß 918*.
Lorenz (M.), Darst. von eiweißreichem Brot
918*.
Göckel (H.), Gummistopfen 919*.
Hermann (H.), Darst. v. Sprengstoffen 919*.
Liebig (R.), Entnecotinisierung von Tabak
919*.
Weisz (L.), Darst. eines Bindemittels aus
 $CaSO_4$ und $MgSO_4$ 919*.
Girke (A.), Reinigung von Abwässern, bes.
von Zuckerfabriken 919*.
Rothe (W.) & Co., Reinigung von Abwässern
920*.
Bibliographie 920.

Namenregister.

Abati, G. 884. 886.
887.
Abel, J. J. 902.
Adams, J. M. 863.
Akt.-Ges. für Anilin-
Fabrikation 913.
Aktieselskabet det
Norske Kvælstofkom-
pagni 915.
Alexejew, D. 875.
Amoss, H. L. 905.
Ampola, G. 906.
Badische Anilin- und
Soda-Fabrik 914.
Baneroff, W. D. 863.
Beger, C. 907.
de Bernardinis, L. 886.
Bernhart, K. 899.
Beutell, A. 917.
Birkeland, K. 915.
Blanch, E. 906.
Bödecker, F. 891.
Böttcher, O. 907.
Bouillon, Ch. G. V. 914.
Brendler, W. 917.
Brill, O. 862.
von Buchka, K. 911.
Buchner, G. 911.

Carughi, A. 899.
Cave-Browne-Cave, H.
W. 917.
Charabot, E. 905.
Chem. Fabrik Flörs-
heim Dr. H. Noerd-
linger 913.
Comanducci, E. 910.
911.
Contaldi, A. 886.
Dakin, H. D. 910.
Dalén, G. 912.
Dubuisson, A. 918.

Dufour, A. 867.
Eisenkolbe, P. 906.
Eisner, F. 869.
Farbw. vorm. Meister
Lucius & Brüning
914.
Filippi, E. 905.
Fischer, E. 876. 900.
Fischer, F. 865.
Flügge, A. 916.
Ford, W. W. 902.
Franzén, F. Z. 918.
Fritsche, G. 913.
Fromme 909.

- Gallagher, F. E. 868.
 Gallo, P. 884.
 Garantol - Gesellschaft 918.
 Girke, A. 919.
 Göckel, H. 919.
 Goldschmidt, H. 876.
 Goldsobel, A. G. 916.
 Grandmougin, E. 880.
 Grindley, H. S. 911.
 Guigues, P. 908.
 Gutbier, A. 870.
 Hantzsch, A. 880.
 Haselhoff, E. 906.
 Heller, W. 869.
 Hérissey, H. 902.
 Hermann 913.
 Hermann, H. 919.
 Heyn, E. 909.
 Honcamp, F. 906. 907.
 908.
 Ibele, J. 899.
 Jones, E. T. 879.
 Just, M. 908.
 Kastle, J. H. 905.
 Kehrman, F. 897.
 Keilner, O. 908.
 Klostermann, W. 883.
 Koebner, M. 908.
 Köhler, A. 906.
 Königs, W. 899.
 de Kowalski, J. 864.
 Krafft, P. 884.
 Kähling, O. 879.
 Kurnakow, N. 867.
 869.
 Kusnezow, A. 869.
 Laloue, G. 905.
 Lebeau, P. 867.
 Lehmann, E. 861.
 Lelli, F. F. 909.
 Lenze, W. J. 912.
 Lepoutre, L. 908.
 Ley, H. 884. 885.
 von Liebig, H. 892.
 Liebig, R. 919.
 Löwenstein, L. 917.
 Lorenz, M. 918.
 Luedicke, H. 914.
 Lumière, A. 912.
 Lumière, L. 912.
 Marie - Joseph - Roger
 Tellard Rancilhac
 de Chazelles 916.
 Marzmann, G. E. 918.
 Mascarelli, L. 868. 884.
 Massenez, K. 865.
 Menschutkin, B. 871.
 880.
 Merck, E. 916.
 Meyer, G. C. 909.
 Minerva, S. 887.
 Morgen, A. 907.
 von Morgenstern, F.
 903.
 Moser, L. 910.
 Orlow, N. 868.
 Orton, K. J. P. 879.
 Padoa, M. 899.
 Perotti, R. 907.
 Perrucci, A. 905.
 Popp, M. 908.
 Prache, Ch. L. 914.
 Raake, K. 900.
 Rinne, R. 868.
 Robertson, T. B. 901.
 Rosanoff, M. A. 864.
 Rothe, W. & Co. 920.
 Roure - Bertrand fils
 903.
 Ruff, O. 869.
 Sante de Grazia 906.
 Scholz, V. 876.
 Seyewetz, A. 912.
 Shemtschuhny, S. 867.
 Siegfried, M. 900.
 Silfverling, A. 918.
 Sollmann, T. 906.
 Sommelet 871.
 Subow, P. 909.
 The Mond nickel com-
 pany 917.
 Torres, R. 875.
 Tarrentine, I. W. 867.
 Van Emster, K. 866.
 Van Laar, J. J. 861.
 Verein d. Spiritus-Fa-
 brikanten i. Deutsch-
 land 913.
 Vintilescu, J. 902.
 Wallach, O. 887. 889.
 891.
 Weil, H. 870.
 Weisz, L. 919.
 Weltart 912.
 Wendt, G. 918.
 Werner, F. 885.
 Westhauser, F. 907.
 Winkelmann, A. 897.
 Woods, H. S. 911.
 Zielstorff, W. 907.
 Zimmermann, A. 903.
 Zincke, Th. 883.
 Zwicker, H. 870.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

7. März 1907.

- 8m. F. 20864. Schwefelfarbstofflösungen, bzw. -pasten, Verfahren zur Herstellung konzentrierter flüssiger bzw. leicht antieigbarer —; Zus. s. Anm. F. 19945. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8/11. 1906.
 8m. K. 80709. Färbungen, Verfahren zur Erzeugung gelbroter — auf den Textilfasern; Zus. s. Anm. K. 29806. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 14/11. 1905.
 8n. B. 22962. Atzreserven, Verfahren zur Herstellung von — unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydro-sulfiten Atzbaren Färbungen; Zus. s. Pat. 176426. Paul Ribbert, Haus Hünenpforte bei Hohenlimburg i. W. 28/6. 1906.
 12c. Sch. 26286. Kristalle, Verfahren zur Gewinnung von großen, wohl ausgebildeten — aus heißgesättigten Lösungen. Victor Schütté, Riga. 19/9. 1906.
 12n. A. 12552. Quecksilberoxydsalze, Verfahren der Elektrolyse von Lösungen der —. Dr. Richard Abegg, Breslau, The Reason Manufacturing Company Ltd. und Henry Stafford Hatfield, Brighton. 7/11. 1906.
 12l. B. 48289. Nitride, Verfahren zur Darstellung von — aus Metalloxyden oder Metallsalzen mit Hilfe von Luftstickstoff. Dr. Wilhelm Borchers und Erich Beck, Aachen. 2/6. 1906.
 12l. L. 21622. Fluorcarbid, Verfahren zur Darstellung von —. Emile Langhoffer u. Compagnie Continentale d'Electricité appliquée, Polisy, Frankr. 9/10. 1906.
 12k. C. 14912. Alkalicyanide, Verfahren zur Herstellung von beim Transport und Lagern beständigen —. Chemische Fabrik Schlempe, G. m. b. H., Frankfurt a. M. 27/8. 1906.
 12n. S. 21690. Metallammoniumverbindungen, Einrichtung zur Herstellung von —. Société Ano-

Klasse:

nyme Solaries Nouvelles de Bruxelles, Schaeferbeck b. Brüssel. 5/10. 1906.

- 12p. K. 31859. Alkyl-Narcein- oder -Homonarcein-Additionsprodukte und deren Alkylierter, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. s. Pat. 174380. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 19/4. 1906.
 12p. W. 25983. Doppelverbindung aus Hexamethyltetramin und Natriumacetat, Verfahren zur Herstellung einer einheitlichen —. Abraham Wülling, Berlin. 5/7. 1906.
 12q. C. 14745. Indophenolartige Kondensationsprodukte, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabriken vorm. Weiler ter Meer, Uerdingen a. Rh. 27/6. 1906.
 12q. C. 14827. Produkt aus Holzteer, Verfahren zur Darstellung eines trocknen, fast geruchlosen —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Soehring), Berlin. 31/10. 1903.
 12q. C. 14831. Thioalicylsäure (S:H C O O H = 1:2). Verfahren zur Darstellung von —; Zus. s. Anm. C. 14747. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 25/7. 1906.
 17c. P. 18790. Kältemischung, Aus Salzen bestehende —. O. Poppenberg, Berlin. 4/8. 1906.
 22b. B. 43866. Grüne Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/8. 1906.
 22d. B. 42596. Küpenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/3. 1906.
 22c. K. 80971. Roter schwefelhaltiger Farbstoff, Verfahren zur Herstellung eines —; Zus. s. Anm. K. 31081. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 22/12. 1906.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 12.

20. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Van Laar, *Ist es erlaubt, aus einer gefundenen anomalen Siedepunkterhöhung auf den Molekularzustand des Lösungsmittels zu schließen?* HUNTER (Journ. of Physical Chem. 10. 330; O. 1906. II. 485) hat die Siedepunkterhöhung ΔT des fl. Sauerstoffs bei Zusatz von 2% Äthylen gemessen und, da dieselbe dreimal so hoch war als der nach der VAN'T HOFF'schen Formel berechnete theoretische Wert, gefolgert, daß das Lösungsmittel Sauerstoff zu $(O_2)_3$ assoziiert sei. Diese Folgerung ist unbegründet, denn wie Vf. zeigt, kann man auf Grund der VAN'T HOFF'schen

Grenzformel $\Delta T = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{n}{N}$ in verd. Legg. keine Aussage über den Molekularzustand des Lösungsmittels machen. Eine etwaige Assoziation würde zwar N kleiner machen, aber da dann Q_0 auf das größere Grammolekül zu beziehen wäre, also entsprechend größer wäre, bliebe das Produkt $Q_0 \cdot N$ und somit ΔT unverändert. Umgekehrt kann man also aus einem größeren ΔT nie auf Assoziation des Lösungsmittels schließen. Daß HUNTER die Siedepunkterhöhung von Äthylen so hoch fand, bleibt unerklärt, da es andererseits ausgeschlossen ist, daß das C_2H_4 -Molekül in 3 Teile dissoziiert.

Im Anhang zu dieser Notiz bemerkt der Vf., daß eine öfters diskutierte Abänderung der VAN'T HOFF'schen Formel durch Einsetzen von $N + n$ statt N in den Nenner keinen Sinn hat, wie die Entw. aus den genaueren Formeln zeigt. Die Formeln werden für nicht verd. Legg. sehr kompliziert; aber die Einführung von $N + n$ statt N macht die Grenzformel nicht strenger gültig. (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 742–44. 12/2. 1907. [6/12. 1906].) BRILL.

Erich Lehmann, *Über Trennung von Farbstoffen durch Diffusion*. Die von HENRI, TAMMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 255) und anderen theoretisch untersuchte Permeabilität von Gallerten und Niederschlagsmembranen für Legg. verschiedener organischer Farbstoffe wendet Vf. zur Trennung solcher Farbstoffe, und zwar hauptsächlich zu spektralanalytischen Zwecken an. Vf. läßt die Farbstoffe einfach durch Gallerten hindurchdiffundieren, wobei theoretisch komplizierte Vorgänge sich abspielen (Verteilung zwischen den Lösungsmitteln W. u. Gallerte), die aber in praxi keinen störenden Einfluß ausüben. Ein ca. 1 cm weites Glasrohr wird mit 5–10% Gelatine oder 2% Agar-Agarlg. gefüllt und nach dem Erstarren in Stücke von passender Länge zerschnitten. Die so erhaltenen Röhren werden in ein Reagenzglas mit der zu prüfenden Legg. so eingehängt, daß an der Unterfläche keine Luftblase hängen bleibt. Daß das Verf. brauchbar ist, zeigen vorläufige Vers. mit einer Mischung von gleichen Teilen äquimolekularer Legg. von Eosin und Tartrazin. In einem 10 cm langen Rohr, das in eine solche Mischung eingehängt wurde, bildete sich nach 2 Tagen über einer 3–4 cm hohen Schicht, die nach oben immer gelbstichiger wurde, ein etwa 3 cm breiter Ring von rein gelber Farbe, in welchem spektroskopisch neben Tartrazin kein Eosin mehr nachgewiesen

werden konnte. Aus einem Gemisch kann man so natürlich nur einen, den am schnellsten diffundierenden Farbstoff, rein erhalten. Eine weitere, aber umständlichere Trennung wird erzielt, wenn man das Rohr mit der Gelatine und der Farbstoffmischung sodann in reines W. hängt, worauf der in der untersten Schicht befindliche zweite Farbstoff rein aus ihr herandiffundiert.

Für die spektroskopische Best. genügt meist die erste Trennung. — Durch Diffundierenlassen eines Farbstoffs in Gelatine, die sich am besten in einem Glastrog befindet, lassen sich gute *Farbfilter* herstellen, die unter anderem zum Studium der Veränderung von Absorptionstreifen bei Konzentrationsänderungen dienen können. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 57. 718—20. 12/2. Berlin. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BRILL.

Otto Brill, Zur Berechnung der Dampfdichten dissozierender Substanzen. Das neue NERNSTsche Wärmethorem (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397) erlaubt, bei Kenntnis der thermochemischen Daten u. der (aus den Dampfdruckkurven ableitbaren) „chemischen Konstanten“ der beteiligten Stoffe chemische Gleichgewichte ohne Kenntnis von analytischen Daten zu berechnen. Die „abnormen Dampfdichten“ dissozierender Verb. oder Moleküle entsprechen dem Gleichgewicht zwischen dem zerfallenden Stoff und den Dissoziationsprod. Für solche Gleichgewichte, also für die Dampfdichten von Stoffen, die nach dem einfachen Schema: $AB \rightarrow A + B$ zerfallen, wird aus der NERNSTschen Theorie die Formel abgeleitet:

$$\log \frac{A(2D - A)}{(A - D)^2 P} = -\frac{Q}{4,571 T} - 1,75 \log T + \sum \nu C, \dots (1),$$

worin A die Dampfdichte ohne Dissoziation, D die beobachtete Dampfdichte, T die absolute Temperatur, Q die Dissoziationswärme, P der Druck in Atm. u. $\sum \nu C$ die Summe der chemischen Konstanten ist.

Zur Prüfung dieser Beziehung erweisen sich bei eingehender Diskussion aller Beobachtungen über abnorme Dampfdichten die Bestat. der *Dampfdichten* von *Chlorwasserstoffmethylläther*, *Stickstoffdioxid*, *Essigsäure*, *Ameisensäure*, *Phosphor-pentachlorid*, *Bromamylenhydrat* u. *Brom* als für derartige Berechnungen genügend sicher. Die Dampfdichtebestat. für *Jod* von V. MEYER und MEIER u. CRAFTS sind hier unverwendbar, weil sie wie alle nach dem Luftverdrängungsverf. bestimmten Zahlen keinesfalls quantitative richtige Werte für den Dissoziationsgrad ergeben. — Für die obigen Fälle stimmt Formel (1) mit den Beobachtungen sehr gut überein, wenn man für Q und $\sum \nu C$ die in folgender Tabelle angeführten Werte einsetzt:

Substanz	Dissoziation in	Q	$\sum \nu C$	Pmm	T_1 beob.	T_1 ber.
$(CH_3)_2O \cdot HCl$	$HCl + (CH_3)_2O$	-8 500	-2,39	—	—	—
N_2O_4	$2NO_2$	-12 450	-3,35	497,5	323	340
$(H \cdot COOH)_2$	$2HCOOH$	-14 780	-2,96	760	410	410
$(CH_3 \cdot COOH)_2$	$2CH_3COOH$	-16 600	-3,41	760	425	450
PCl_5	$PCl_3 + Cl_2$	-18 500	-3,7	760	480	500
$C_6H_5 \cdot HBr$	$HBr + C_6H_5$	-19 400	-3,6	76	462	470
Br_2	$2Br$	-55 300	-1,7	76	$T_s = 0,5$ 1300	$T_s = 0,5$ 1350

Nach NERNST liegen die Werte für die chemischen Konstanten für alle Stoffe nahe 3,0. Dann muß für die Rk. nach obigem Schema: $\sum \nu C = C_{AB} - C_A - C_B$ nahezu -3 werden. Dies ist nach der Tabelle auch tatsächlich der Fall.

Wird in Formel (1) $\sum \nu C = -3$ eingesetzt, so erhält man für die Berechnung

der Temperatur T_1 , bei welcher die Spaltung eben zur Hälfte eingetreten ist (wo der Dissoziationsgrad $\alpha = 0,5$ wird), aus der Dissoziationswärme Q , die Gleichung:

$$\frac{-Q}{4,571 T_1} - 1,75 \log T_1 = 3,477 - \log P \dots (2).$$

Die obige Tabelle zeigt die Übereinstimmung der beobachteten und der nach Formel (2) berechneten Werte für T_1 . Die aus dem NERNSTschen Theorem abgeleiteten Formeln erlauben also in der Tat, die Dampfdichten einfach dissozierender Stoffe, sowie die Temperaturen, bei denen ein bestimmter Zersetzungsgrad α erreicht wird, zu berechnen.

Anhang. Zur Berechnung der Dissoziationstemperatur in heterogenen Systemen. Die *Dissoziationstemperatur* T' wird als die Temperatur definiert, bei welcher der Dissoziationsdruck gleich einer Atmosphäre wird. Für Carbonate wird aus der NERNSTschen Theorie als Näherungsformel für die Berechnung von T' aus der Dissoziationswärme Q' die Gleichung abgeleitet:

$$Q'/4,571 \cdot T' = 3,2 + 1,75 \log T'.$$

Ein Vergleich der nach dieser Formel berechneten Werte von T' u. der Bestat. der Dissoziationstemperaturen für $AgCO_3$ u. $MnCO_3$ (JOULIN), für $PbCO_3$ (COLSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 865; C. 1905. I. 1306) und für $CaCO_3$ u. $SrCO_3$ (BRILL, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 279; C. 1905. II. 100) zeigt sehr gute Übereinstimmung. Die LE CHATELIER-FORCRANDsche Regel, wonach $T' = Q'/32$ sein sollte, versagt hier vollständig, offenbar weil sie nur eine Zufallsregel ist. — Auch die Dissoziationstemperaturen von Nitraten lassen sich zwar nach den vom Vf. angegebenen Formeln, nicht aber nach der FORCRANDschen Regel berechnen. (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 721—38. 12/2. 1907. [Juli 1906.] Berlin. Physik-chem. Inst. d. Univ.)

BRILL.

Wilder D. Bancroft, *Photochemie und Phasenregel*. Die Erfahrungen der letzten Jahre haben unwiderleglich gezeigt, daß durch den Einfluß des Lichtes Gleichgewichtsverschiebungen eintreten können. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER muß diese Verschiebung zugunsten des Systems vor sich gehen, welches das geringere Absorptionsvermögen auf die einfallende Wellenlänge ausübt. Ein Beispiel hierfür bietet z. B. die B. von Ozon aus Sauerstoff durch Licht von weniger als $200 \mu\mu$ und umgekehrt der Zerfall von Ozon durch Licht von 200 — $300 \mu\mu$ (REGENIER, Ann. der Physik [4] 20. 1040; C. 1906. II. 1470). Ebenso dürfte die Umwandlung von löslichem in unlöslichem Schwefel je nach der Wellenlänge des einfallenden Lichtes beeinflußt werden. Da also die Wellenlänge des Lichtes einen weiteren Freiheitsgrad darstellt, so gilt der Satz, daß für n unabhängige Bestandteile und m verschiedene Wellenlängen in maximo $n + m + 2$ Phasen nebeneinander möglich sind. Der Satz von ROLOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 26. 345; C. 98. II. 321), daß unter der Einw. des Lichtes stets die löslichere Modifikation gebildet wird, entbehrt der theoretischen Begründung. (Journ. of Physical. Chem. 10. 721—28. Dec. 1906. CORNELL Univ.)

SACKUR.

John Mead Adams, *Ein Spektrum von Röntgenstrahlen aus einer Spektrallröhre und die relative selektive Absorption der Röntgenstrahlen in gewissen Metallen*. Einer Röntgenröhre mit geeignet geformter Kathode wurde ein dicker Bleischirm mit einem Loch gegenübergestellt und hinter diesem ein Fluoreszenzschirm oder eine photographische Platte angebracht. Der unter gewöhnlichen Umständen auftretende helle Fleck wurde zu einem breiten Bande ausgesogen, wenn die Kathodenstrahlen durch ein Magnetfeld abgelenkt und auseinandergezogen wurden. Das so ent-

stehende Röntgenstrahlungsspektrum ist heterogen; deckt man nämlich eine Hälfte desselben durch eine dünne Metallschicht ab, so werden die verschiedenen Teile des Spektrums verschieden stark geschwächt. Der Vergleich verschiedener Metalle zeigte, daß die Metalle ein relativ verschiedenes selektives Absorptionsvermögen besitzen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 91—92. Febr. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD Univ. Cambridge, Mass.) SACKUR.

J. de Kowalski, *Versuch einer Theorie der Phosphorescenz und der Fluorescenz*. Vf. wendet die Ideen J. J. THOMSONS über die B. von Licht unter der Einw. von Elektronen auf die Phosphorescenz an. Er nimmt an, daß jeder phosphoreszierende Körper aus zwei Arten von Korpuskelsystemen besteht, aus den elektronogenen und den luminophoren Systemen. Die elektronogenen Systeme vermögen unter dem Einfluß von äußerer Energie, z. B. von Licht, Elektronen auszusenden (B. von Sekundärstrahlen). Verschiedene Körper sind verschieden stark elektronogen. Die Luminophoren dagegen sind Korpuskelsysteme, deren innere Energie sehr nahe der „kritischen Energie“ J. J. THOMSONS ist, d. h. nahe dem Energieminimum, bei dem das System beginnt, Licht auszustrahlen. Jeder Luminophor absorbiert nur Elektronen, deren Geschwindigkeit im bestimmten Verhältnis zur Energie und Struktur des Luminophors steht, aber es genügt die Absorption einer kleinen Menge Elektronen, um seine innere Energie so zu erhöhen, daß er leuchtend wird.

Entstehen von Phosphorescenz stellt sich Vf. danach so vor, daß das Licht in stark elektronogenen Systemen große Mengen Elektronen austreibt, diese Sekundärstrahlen dringen in die Luminophoren desselben Körpers u. erhöhen deren Energie, so daß dieselben Licht ausstrahlen, u. zwar so lange u. so viel, bis ihre innere Energie erschöpft ist. Im Falle der Fluorescenz werden die Elektronen überhaupt nicht dauernd absorbiert, sondern sie machen die Luminophoren nur leuchtend, während sie sie passieren. Diese Theorie steht mit allen Beobachtungen von LEHARD und KLATT, URBAIN, CROOKES und KAUFFMANN im Einklang. Quantitativ liefert sie für die Änderung der Phosphorescenz eine Formel (mit drei Konstanten), die im Wesen mit der Formel BECQUERELS übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 286—89. 4/2.) BRILL.

M. A. Rosanoff, *Über das Prinzip der optischen Superposition. II.* Wie Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 565; Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 525; C. 1906. I. 1643; II. 1470) gezeigt hat, ist das bisher allgemein anerkannte VAN'T HOFFsche Prinzip der optischen Superposition unrichtig. Vielmehr hängt das optische Drehungsvermögen eines asymm. Kohlenstoffatoms von der Zus., der Konstitution und der Konfiguration seiner vier Gruppen ab. Daß die von GUYE und seinem Schülern zur Stütze des Prinzips der algebraischen Superposition erbrachten Zahlen unrichtig berechnet waren und sogar das Nichtbestehen dieses Prinzips beweisen, dafür erbringt Vf. ein neues Beispiel. GUYE und GOUDET (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 932) geben für die *Diamylester der Divaleryloxyessigsäuren*, die sechs asymm. Kohlenstoffatome enthalten, folgende Werte (im 1 dm-Rohr gemessen) für $[\alpha]_D^{20}$ an (r = racemisch): *l-Amyl-r-valeryl-r-tartrat* 2,44°, *r-Amyl-d-valeryl-r-tartrat* 3,48°, *r-Amyl-r-valeryl-d-tartrat* 6,42°, demnach Summe 12,34°; andererseits dagegen direkt bestimmt für *l-Amyl-d-valeryl-d-tartrat* $[\alpha]_D^{20}$ 11,32°. Vf. zeigt, daß diese Übereinstimmung nur eine scheinbare ist. Der erste Wert von 2,44° ist nicht durch Messung einer einheitlichen Substanz erhalten; vielmehr war dabei offenbar in dem 1 dm-Rohr ein Gemisch aus folgenden Bestandteilen: *l-Amyl-d-valeryl-d-tartrat*, *l-Amyl-d-valeryl-l-tartrat*, *l-Amyl-l-valeryl-d-tartrat* u. *l-Amyl-l-valeryl-l-tartrat*. Ebenso gelten die Zahlen 3,48° und 6,42° je für Gemische aus 4 Bestandteilen. Wie Vf. ausführlich berechnet, ist die Rotation, hervorgebracht durch die entsprechende

Mischung aller dieser 12 Bestandteile, $14,56^\circ$. Die tatsächliche Drehung eines 1 dm-Rohres mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat war aber $11,32^\circ$. Der Unterschied pro 1 dm-Rohr ist demnach $3,24^\circ$. Vergleicht man diesen Unterschied mit den nach den Verss. von GUYE und WALDEN gewöhnlich durch den rein physikalischen Einfluß von als Lösungsmittel fungierenden Racematgemischen hervorgebrachten Unterschied von $0,28^\circ$ pro 1 dm-Rohr, so sieht man, daß die Diskrepanz von $3,24^\circ$ enorm ist und klar das Nichtbestehen des Prinzips der algebraischen Superposition beweist. (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 789—41. 12/2. 1907. [Sept. 1906.] New-York.) BRILL.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Karl Massenez, *Über die Darstellung von Oson durch Elektrolyse*. II. Teil. (Vgl. S. 607.) Andere Versuchsbedingungen. Bei den bisherigen Verss. hatten die Vff. Anoden- und Kathodenraum durch Glaswolle getrennt. Sie bedienten sich jetzt einer anderen Anordnung, ohne diese Trennungsschicht, konnten aber die erhaltenen günstigsten Ausbeuten nicht wieder erreichen. Sie fanden ferner bei Verss. mit intermittierendem Strom, daß nicht die maximale Stromdichte, sondern die mittlere für den Erfolg maßgebend ist. — Eine Elektrode aus einem Platinröhrchen mit aufgelöteten Platinrippen und eingeschmolzen, wie früher, liefert keine den früher erhaltenen gleiche O_3 -Konzentrationen. Dagegen bewährte sich ein Röhrchen von rhombischem Querschnitt, dessen kleinere Diagonale 1 mm lang war, und bei dem das schützende Glas an der spitzwinkligen Kante weggefeilt war. Diese Elektrode 6 wurde sonst wie früher vorbereitet und mit durchfließendem W. gekühlt. — Über den Einfluß der Säuredichte auf die O_3 -Bildung stellen die Vff. folgende Sätze auf. Man muß bei der Darst. von hochprozentigem O_3 durch Elektrolyse von H_2SO_4 mit hoher Stromdichte eine Säurekonzentration anwenden, die geringer ist als die der bestleitenden H_2SO_4 , und für jede Stromdichte wird man eine andere günstigste finden, so daß man bei Vergrößerung der Stromdichte die besten Ausbeuten bei Anwendung verdünnterer S. erhält. — Die Durchflußgeschwindigkeit des Kühlwassers muß so groß sein, daß die dem Metall adhärerende Schicht mitgerissen wird. Die Steigerung der Durchflußgeschwindigkeit von 0—400 ccm in der Minute hatte ein lebhaftes Ansteigen der O_3 -Konzentration zur Folge. Das Maximum der Stromausbeute verschiebt sich mit fallender Durchflußgeschwindigkeit in Richtung kleinerer Stromdichten. — Der Kühlwert verschiedener Fl. steigt mit deren spezifischer Wärme. — Die Kühlung des Elektrolyten ist von geringerer Bedeutung als die der Anode, z. B. stieg die O_3 -Ausbeute von 19,09 auf 22,75 Gewichtsprocente O_3 , wenn man W. von 0° statt 12° durch das Pt-Röhrchen drückte und die Außenkühlung bei 12° beließ; wurde umgekehrt gekühlt, so stieg die Ausbeute nur auf 19,39%. Das Maximum von 25,85% O_3 erreichten die Vff., wenn das Gefäß außen mit W. von 0° , innen mit $CaCl_2$ -Lsg. von -13° gekühlt wurde. — Sofortige Verdünnung des entstandenen O_3 durch O , hatte keine Erhöhung der Ausbeute zur Folge. — Zusätze (H_3PO_4 , CrO_3) zur H_2SO_4 verringerten die Ausbeute. Mit H_3PO_4 ergaben sich nur kleine O_3 -Mengen, ebenso mit HNO_3 , unvorteilhafte mit $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 , $KHCO_3$, KOH , $NaOH$. — Für hohe Stromdichten ist PbO_2 als Anodenmaterial nicht mehr geeignet, es kommt nur Pt in Betracht. — Eine weitere Verbesserung der O_3 -Ausbeute wurde schließlich durch Herst. einer neuen Elektrode aus einem scharfkantigen Röhrchen von rhombischem Querschnitt mit strichförmiger Platinfläche von 0,1 mm Breite und 11,5 mm Länge erhalten. Bei der Durchflußgeschwindigkeit von 570 ccm/min. (13°) (D. 1,085) wurde $22,26\%$ ig. O_3 erhalten, der Spannungsverbrauch ist dabei zurückgegangen; pro g K.W-Stunde entstanden 6,35 g O_3 ($i = 87$ Amp.). Die beste

Ausbeute liegt bei 65 Amp./qcm mit 7,18 g O₂, die Ozonkonzentration betrug aber nur 21,43%. Die günstigste Säurekonzentration für D./qcm = 87 Amp. ist 1,07. Durch Innenkühlung -14°, Außenkühlung mit W. von 0° ließ sich die O₂-Konzentration auf 27,91%, in einem Vers. auf 28,05%, steigern. Die Entstehung des O₂ ist so aufgefaßt worden, daß diese Verb. als 100%iges O₂, das erste Prod. ist, namentlich wegen der Übereinstimmung des die O₂-Entw. kennzeichnenden Entladungspotentials der Hydroxylionen von -1,68 mit dem Potential des O₂ von -1,69 Volt. Dafür sprechen auch die Beobachtungen der Vf., daß man zur Erhöhung der Ausbeute das O₂ nur möglichst schnell aus dem Bereich der zerstörenden Wrkg. des Pt zu bringen hat und für eine hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten in Nähe der Anode sorgt, um die Wärmeentw. gering zu machen. Es ist aber ferner nötig, die Bildungsgeschwindigkeit so hoch zu treiben, daß sie die Zersetzungsgeschwindigkeit übersteigt. Es ist unwahrscheinlich, daß O₂ durch Zerfall von H₂S₂O₈ entsteht. — Nach der Gleichung 3O₂ ⇌ 2O₃ findet die O₃-Bildung unter Volumenänderung statt, es wächst nach einer anderen Auffassung die Wahrscheinlichkeit, daß der Sauerstoff als O₂ entwickelt wird, in dem Maße, wie die Stromdichte steigt.

Zum Schluß stellt Vf. die für die elektrolytische O₂-Darst. günstigsten Bedingungen zusammen, wie sie sich aus der Unters. ergeben haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 229—55. 5/2. 1907. [21/11. 1906.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

MEUSSER.

K. Van Emster, *Über Dichte und Prosentgehalt wässriger Überchlorsäure-Lösungen*. Vf. hat die Beziehung zwischen D. u. Gehalt von wss. Lsgg. der Überchlorsäure (1—70%) festgestellt (vgl. auch VAN WYK, Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 38; C. 1906. I. 118). Vf. hat durch Kontrollverss. festgestellt, daß seine zum Teil um 0,25% von denen VAN WYKS abweichenden Zahlen die richtigen sind. Vf. stellte die reine S. nach dem Verf. von VORLÄNDER und VON SCHILLING dar (LEBERG Ann. 310. 369; C. 1900. I. 843). Die Überchlorsäure ist eine farblose Fl. mit Kp. 14—17,3° (15—20 mm). Bei einer Versuchsreihe wurde zunächst das Hydrat HClO₄·H₂O gebildet und daraus die wss. Lsg. bereitet. Die Bestzt. der D. führt Vf. in einem SPRENGEL'schen Pyknometer aus, alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Die Kurve der Beziehungen zwischen D. und Gehalt besteht aus einer etwa bis 53% gegen die Abszisse schwach gekrümmt, darüber gerade verlaufenden Linie entsprechend den beiden Interpolationsformeln:

$$p = \% \text{-Gehalt zwischen 1 bis ca. 56\%, D.} = 1,00 - 1,50;$$

$$p = 773,96 d - 432,74 d^2 + 88,838 d^3 - 429,92 \text{ l.}$$

$$p = 56 - 70\%, \text{ D.} = 1,50 - 1,70; p = 74,693 d - 54,98 \text{ l.}$$

Von der mit je 5 der dritten Dezimale in der D. fortschreitenden Tabelle des Originals werden hier folgende Zahlen mitgeteilt:

D ¹⁵ .	%-Gehalt HClO ₄	D ¹⁵ .	%-Gehalt HClO ₄	D ¹⁵ .	%-Gehalt HClO ₄
1,005	1,00	1,255	35,49	1,540	60,04
1,060	10,06	1,295	39,60	1,610	65,26
1,130	20,26	1,355	45,26	1,675	70,15
1,165	24,94	1,410	50,10		
1,205	29,86	1,475	55,18		

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient α :

für Lsgg. mit % HClO₄ zwischen 15—30°

11,14

—

35,63

0,000 6318

55,63

0,000 7743

69,81

—

15—50°

0,000 4432

0,000 6439

0,000 7648

0,000 7440.

Nahe 55%, S. zeigt der Ausdehnungskoeffizient ein Maximum. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 270—80. 5/2. 1907. [27/11. 1906.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

P. Lebeau, *Einwirkung von Chlor auf Brom*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 475—84. Dez. 1906. — C. 1907. I 9.) DÜSTERBEHN.

I. W. Turrentine, *Kupferkathoden in Salpetersäure*. Salpetersäure kann an Kathoden bekanntlich zu Ammoniak reduziert werden, während die Reduktion durch metallisches Kupfer nur bis zum Stickoxyd geht. Auch durch Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, durch Anwendung sehr verd. Legg. u. blanker Cu-Stücke war es nicht möglich, vollständige Reduktion zu erzielen. Durch Reduktion an einer Cu-Kathode dagegen wurde bei einer Stromdichte von 8 Amp./qdm sowohl NH_3 , wie NO erhalten. Weitere Vers. ergaben, daß die Ggw. von Cu-Ionen die Reduktion der Salpetersäure zu NH_3 verhindert und die B. von Nitriten begünstigt. Verhindert man daher die Anwesenheit von Cu-Ionen an der Kathode, so wird die Salpetersäure nahezu quantitativ zu Ammoniak reduziert. (Journ. of Physical Chem. 10. 715—20. Dez. 1906. CORNELL Univ.) SACKUR.

A. Dufour, *Über die Einwirkung von Wasserstoff auf Silicium und Kieselsäure*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 433—74. Dez. 1906. — C. 1904. I 1472. 1592; II 13.) DÜSTERBEHN.

H. Kurnakow u. S. Shemtschuhny, *Isomorphismus der Kalium- u. Natriumverbindungen*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 186—201. — C. 1906. II 91.) V. ZAWIDZKI.

S. Shemtschuhny, *Über Schmelzen des Kaliumchlorids mit K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und AgCl* . Bis dahin wurden zur Unters. der Schmelzen von Salzgemischen fast ausschließlich die thermometrischen Methoden angewandt. Die Frage nach der Mikrostruktur dieser Schmelzen ließ man ganz beiseite, in Anbetracht der Schwierigkeiten, welche die Bereitung brauchbarer Schliffe bietet. In einer gemeinsam mit Loevinson-Lessing veröffentlichten Unters. über „porphyrtartige Struktur und das Eutektikum“ (Isiwietja d. Petersburg. Polytechn. 5. 207) hatte Vt. zuerst gezeigt, daß die Mikrostruktur von Salzgemischen nur wenig verschieden von derjenigen der Metallegierungen ist. Vorliegende Abhandlung bietet einen neuen Beweis für diese Behauptung.

Die von KAHLBAUM bezogenen Salze wurden in Mengen von 35—50 g in einem FLETSCHERschen Ofen geschmolzen u. ihre Erstarrungstemperatur mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW bestimmt. Die mit A. geätzten Schliffe dieser Schmelzen wurden, ebenso wie bei Legierungen, im reflektierten Lichte beobachtet.

Das System $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$. Das Salz K_2CrO_4 , F. 984° , erleidet bei 679° eine Umwandlung, begleitet durch einen Farbenumschlag aus dem Gelben ins Rote. Das Erstarrungsdiagramm der Gemische $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$ besteht aus zwei einzelnen Kurvenästen, die sich bei 658° in dem Eutektikum, entsprechend der Zus. von 31,5 Mol.-% K_2CrO_4 , schneiden. Auf dem dem KCl zugewandten Kurvenast findet keine Mischkristallbildung statt; dagegen auf der K_2CrO_4 -Seite scheint dies der Fall zu sein. Dafür spricht sowohl die geringe Erniedrigung des Umwandlungspunktes des K_2CrO_4 von 679 auf 676° , wie auch die Unters. der Mikrostrukturen. Die Mischkristalle können höchstens 4 Mol.-% KCl enthalten.

Das System $\text{KCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Das Salz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, F. 395° , kristallisiert aus seinen Schmelzen zunächst in dunkelroten Krystallen, die bei 236° heller werden und zugleich unter bedeutender Volumenvergrößerung zu einem Pulver zerfallen. Das Erstarrungsdiagramm der Gemische besteht aus zwei Kurven, die sich in dem

Eutektikum bei 366° und dem Gehalt von 27,5 Mol.-%, KCl schneiden. Auf der Seite des $K_2Cr_2O_7$ findet reichliche Mischkristallbildung statt, was sowohl durch das Ausbleiben der eutektischen Haltepunkte in den betreffenden Gemischen bis zu einem Gehalt von 25 Mol.-%, KCl, wie auch durch das für feste Legg. charakteristische Aussehen der Mikrostrukturen angezeigt wird.

Das System $KCl + AgCl$. Das Erstarrungsdiagramm der Gemische von KCl, F. 790° , mit AgCl, F. 451° , besteht ebenfalls aus zwei Kurvenästen, die in dem Eutektikum bei 306° und dem Gehalt von 30 Mol.-%, KCl zusammentreffen. Mischkristalle scheinen nicht aufzutreten. Die charakteristische Struktur des Eutektikums ist auf den betreffenden Mikrophotographien sehr gut zu sehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1135—45. 18/2. Petersburg. Polytechn.) V. ZAWIDZKI.

B. Rinne, *Über das Verhalten von Magnesiumcarbonat beim Kochen der Lösung*. Vf. spricht sich auf Grund zahlreicher Wasseranalysen dahin aus, daß beim Kochen des W. das Mg in viel geringerem Grade als der Kalk ausgefällt wird, in Form eines Carbonats in Leg. bleibt und einen wesentlichen Bestandteil der bleibenden Härte des W. ausmacht. Die Verss. des Vfs. zielten dahin, festzustellen, bis zu welchem Grade sich der Gehalt an Mg durch Kochen einer $MgCO_3$ enthaltenden Leg. herabdrücken läßt, und in welcher Form das Mg dabei gelöst bleibt. Die $MgCO_3$ -Leg. wurde durch Einw. von CO_2 auf in W. suspendiertes MgO erhalten. Es zeigte sich, daß die Menge des in Leg. bleibenden Mg (bestimmt als $Mg_2P_2O_7$) von dem ursprünglichen Gehalt der Leg. an Mg und von der Kochdauer abhängig ist. Vollständig läßt sich das Mg selbst durch anhaltendes Kochen nicht entfernen, es bleibt stets eine gewisse Menge gelöst, die ungefähr einem deutschen Härtegrad entspricht. Das in Leg. verbleibende Carbonat sieht Vf. als ein Gemenge von Dicarbonat (vorherrschend) und Monocarbonat an. Der beim Kochen erhaltene Nd. lieferte Zahlen, die einem Carbonat $5MgO \cdot 4CO_2 + 5H_2O$ entsprechen. Beim längeren Kochen mit W. spaltet dieses Carbonat CO_2 ab und geht durch Aufnahme von W. in ein an MgO und H_2O reicheres, an CO_2 aber ärmeres Salz über. (Chem.-Ztg. 31. 125—26. 6/2. St. Petersburg. Chem. Zentrallab. des Finanzministeriums.) GERTZ.

H. Orlow, *Über eine Methode zur Darstellung von reinen Praseodymverbindungen*. Behandelt man eine lanthanhaltige Praseodymverb. mit Cerchlorid, HgO und $KMnO_4$, so erhält man einen Nd., der Pr und Ce enthält, während das La in der Leg. bleibt. Den Ce-haltigen Pr-Nd. löst man in verd. S., fällt Ce und Pr als Oxalate, verglüht diese und verwandelt die Oxyde in Nitate. Das Ce entfernt man dann am besten nach DEBRAY durch Schmelzen mit KNO_3 bei 300 — 350° . Aus der erkalteten Schmelze wird die reine Pr-Verb. mit W. ausgezogen. (Chem.-Ztg. 31. 115. 2/2. Staraja-Russa.) GERTZ.

Luigi Mascarelli, *Über die zwei Formen von Quecksilberjodid*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 880—93. — C. 1906. II. 1387.) ROTH-Cöthen.

F. E. Gallagher, *Allotropes Silber und seine Farben*. Nach CHRISTIANSEN (Ann. der Physik [3] 23. 298. 1884) ist die Farbe eines durchsichtigen Kolloids, welches in einer Fl. suspendiert ist, stark von den bestüglichen Brechungsexponenten abhängig. Zur näheren Unters. dieser Frage wurden Legg. von kolloidalem Silber nach der Methode von CAREY LEA aus Legg. von $AgNO_3$, Rochellesalz u. Ferrosulfat hergestellt. Allein durch Konzentrationsveränderung dieser Legg. gelingt es, eine große Mannigfaltigkeit der Färbung zu erzielen. Konzentrierte Legg. werden gleich gelbbraun, verdünntere erst blau und nach längerer Zeit braun. Ein Zusatz

von NH_4OH oder KNO_3 ruft nur unwesentliche Veränderungen hervor. Offenbar ist die Farbe von der Korngröße des Kolloids abhängig; je kleiner diese ist, um so blauer erscheint die Lag. Setzt man zu der wss. Lag. eine Fl. mit höherem Brechungs-exponenten (z. B. Aceton, A. oder Bal. in alkal. Lag.), so wird die Farbe im all-gemeinen nach blau hin verschoben. Andererseits konnte durch W.-Zusatz zu einer stark brechenden Lag. keine Umkehrung dieser Erscheinung hervorgerufen werden. Diese Beobachtung spricht gegen die Theorie, daß die Farbe lediglich eine Funktion der Brechungs-exponenten ist, vielmehr scheinen die organischen Fl. koagulierend zu wirken. Diese Änderungen der Farbe und Korngröße treten übrigens nur bei Einw. von Licht ein. Im Einklang mit älteren Erfahrungen verschiebt sich die Farbe des Silbers mit wachsender Dicke der absorbierenden Schicht von blau nach rot. Um dies zu beweisen, genügt es, verschieden dicke Schichten ein u. derselben Lag. zu vergleichen, ferner die nach der Methode von CAREY LEA hergestellten kolloidalen Silber Spiegel. Die Farbe von kolloidalen Silberlösungen ist also kein Brechungsphänomen, sondern eine Folge der selektiven Absorption; daher liegt auch kein Grund vor, die verschieden gefärbten Lagg. als allotrope Modifikationen aufzufassen. (Journ. of Physical Chem. 10. 701—14. Dez. 1906. CORNELL Univ.)

SACKUR.

N. Kurnakow und A. Kusnezow, *Cadmide des Natriums*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 173—85. — C. 1907. I. 325.)

V. ZAWIDZKI.

Otto Ruff, Fritz Eisner und Wilhelm Heller, *Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Wolframs*. RUFF u. EISNER hatten schon früher über die Darst. von Wolframhexafluorid aus Wolframhexachlorid und wasserfreier HF berichtet (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 742—47; C. 1905. I. 858). Die Vf. teilen Verbesserungen dieser Darst. und neue Methoden mit. In einer Platinretorte werden 10 g HF und ca. ebenso viel WOCl_6 mit einer Kältemischung kondensiert. Nun wird der Helm mit angesetztem CaCl_2 -Rohr aufgedeckt u. von Zeit zu Zeit geprüft, ob neben HCl u. HF sich WOF_6 durch einen blauen Beschlag auf einem Silberblech bemerkbar macht. Dann wird statt des CaCl_2 -Rohres ein 40 cm langes Pt-Rohr, gefüllt mit Koksstückchen, die mit TiCl_4 getränkt sind, angesetzt und an dieses ein Zweisahnkolben aus Platin, der durch A- CO_2 -Mischung gekühlt ist. Die Dichtungen werden durch 8 oder Paraffin hergestellt. Das nahe Zimmertemperatur destillierte und wieder abgekühlte Prod. wird mit wenig TiCl_4 vermischt, auf -20° erwärmt, geschüttelt und wieder auf -75° abgekühlt; dann wird der Hahn rasch gelüftet. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verf. wird die Platinvorlage bei -70 bis -80° auf 3—4 mm Druck evakuiert, und das Gas schließlich in einem zweiten vorher evakuierten Pt- oder Glaskolben überdestilliert. Das so gewonnene Prod. ist rein, in trocknen Glasgefäßen stundenlang haltbar, schmilzt bei $2\frac{1}{2}^\circ$ und siedet bei $19,5^\circ$ (760 mm).

Zur raschen Darst. der Verb. empfiehlt sich, das Gas nach folgender Rk. zu erzeugen: $\text{WOCl}_6 + 2\text{AsF}_5 = 2\text{AsCl}_5 + \text{WF}_6$. Man gibt in einen Platinkolben mit schräg aufwärts gerichtetem Kühlrohr und mit CO_2 gekühlter Glasvorlage die doppelte theoretische Menge AsF_5 , kühlt mit Kältemischung u. setzt WOCl_6 hinzu. Dieses löst sich zu blauer Fl. und entsendet WOF_6 -Dämpfe. Man steigert die Temperatur bis zum Kp. des AsF_5 . Durch wiederholte Dest. bei $+10^\circ$ erhält man das WOF_6 , in der mit CO_2 gekühlten Vorlage als schneeeige, weiße M. in 60 — 80% der Theorie. Geringe vorhandene Mengen von AsF_5 beschleunigen seine Umsetzung mit Glas.

Für Vorlesungsverss. ist die Rk. nach folgender Gleichung:



geeignet (über die Darst. von SbF_5 , vergl. S. 391). Die Rk. kann in Glasgefäßen vor sich gehen und ist sehr heftig. Nach ihrer Beendigung erhitzt man bis 90° , um alles WO_3 auszutreiben. Das Destillat wird durch Aufstauenlassen und Aufsieden leicht von Cl befreit. Ausbeute $60\text{--}80\%$, der Theorie.

WO_3 ist ein farbloses Gas, 6 mal schwerer als Luft, das erste bisher dargestellte bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Metallfluorid, verdichtet sich unter $19,5^\circ$ zu schwach gelblich gefärbter Fl. unter $2\frac{1}{2}^\circ$ zu einer weißen, festen M. Dampfdruck bei $2\frac{1}{2}^\circ$ (375 mm). Die D^{25} wurde zu 303 (Theorie 298) gefunden. WO_3 ist sehr empfindlich gegen W., raucht stark an der Luft unter B. bläulich-weißer Nebel, wird von Alkalien u. Alkalifluoriden leicht absorbiert. Gasförmiges NH_3 reagiert mit WO_3 unter B. eines braunen Körpers. Flüssiges NH_3 bildet neben unl. NH_4F eine klare Lsg., die beim Eindunsten eine feste, weiße M. hinterläßt. Metalle außer Au und Pt reagieren mit dem Gase.

I. *Wolframoxytetrafluorid* wird erhalten, wenn man einige Gramm wasserfreies HF kondensiert und mit der gleichen Menge WOCl_4 versetzt. Auf die Platiretorte wird dann der Helm mit kupfernem CuCl_2 -Rohr gesetzt u. die Retorte bei -20° 3 Stdn. gelassen. Nach 24 Stdn. ohne weitere Kühlung ist die überschüssige HF weggedampft. Man erhitzt dann im H_2SO_4 -Bade auf 280° , während Helm und Hals gekühlt werden, damit das WOOF_4 sich als feste, weiße M. festsetzen kann. Die Ausbeute beträgt bis 70% . — II. Erhitzt man WO_3 mit PbF_2 oder äquivalenten Mengen BiF_3 oder Kryolith unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Luftstrom, so entsteht bei heller Rotglut WOOF_4 als Sublimat in zarten Blättchen, außerdem Bleiwolfram in grauglänzenden Nadeln.

WOOF_4 ist außerordentlich hygroskopisch, färbt sich durch Ausscheidung von Wolframsäure bald gelb und zerfließt schließlich. Auf Metall wird es reduziert, F. 110° , Kp. $185\text{--}190^\circ$. In W. ist es klar l., in CCl_4 unl., in CS_2 swl. In der Kälte nimmt es ca. $\frac{1}{2}$ Mol. NH_3 auf und färbt sich dabei orange.

Verss. zur Darst. von *Wolframdioxydifluorid* waren nur teilweise erfolgreich u. führten nur zur Darst. eines weißen, blätterigen, hygroskopischen Gemisches von etwa 33% Dioxyfluorid mit 67% Oxytetrafluorid; vgl. hierzu das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 256—69. 5/2. 1907. [10/12. 1906.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER

A. Gutbier u. H. Zwickler, *Über Halogenosäure des Rutheniums* (cf. GUTHRIE u. TRENNER, bezw. RANSOHOFF, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 166. 243; C. 1905. II. 22. 107). Doppelsalze der Zus. $\text{RuX}_4 \cdot 2\text{RNH}_2 \cdot \text{HX}$, also $\text{RuX}_4 \cdot (\text{RNH}_2)_2$, *Hexahalogenrutheneate* lassen sich leicht und in größter Reinheit darstellen: a) man sättigt die betreffende *Ruthenihalogenidlsg.* mit dem Halogen und vermischt sie mit einer Lsg. des Halogenhydrats der gewünschten Base, oder b) man vermischt die Halogenidlsg. mit der Halogenhydratlsg., l. einen etwaigen Nd. in verd. Halogenwasserstoffsäure und leitet über die Fl. unter Kühlung Cl_2 , bezw. Br_2 -Dampf. In W. unter Zers., in den entsprechenden Halogensäuren unzers. l., aus letzteren bei Ggw. von freiem Br_2 , bezw. Cl_2 umkrystallisierbar; Chlorosäure, grünlich, u. Mk. im durchfallenden Licht violettrot, in HCl rothbraun l.; Bromosäure, dunkelblauschwarz bis schwarz, in HBr prächtig dunkelblau l. Die Halogenbest. führte H. Weil aus.

Methylammoniumhexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2$, dunkelgrünlichbraune, sechseckige Blättchen. — *Methylammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2$, schwarze Blättchen. — *Dimethylammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$, tief dunkelgrüne Nadeln. — *Dimethylammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$, blauschwarze Nadeln. — *Trimethylammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$, tief dunkelgrüne, fast schwarze Nadeln. — *Trimethylammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$, blauschwarze Nadeln. — *Äthylammoniumhexachlororutheneat*,

$\text{RuCl}_3[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]_2$, grün schimmernde Nadeln. — *Äthylammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]_2$, blauschwarze Nadeln. — *Diäthylammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$, braungrüne Blättchen. — *Diäthylammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$, dunkelgrüne Nadelchen. — *Propylammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2$, blauschwarze, feine Nadelchen. — *Dipropylammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}]_2$, fast schwarzgrüne Nadeln. — *i-Butylammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_2$, tief dunkelgrüne Blättchen. — *i-Butylammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_2$, blauschwarze Nadeln. — *Äthylendiammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4]_2$, grüne Nadeln. — *Äthylendiammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4]_2$, schwarze Nadeln. — *Propylendiammoniumhexachlororutheneat*, $\text{RuCl}_6[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}_2\text{H}_4]_2$, grünschwärze Nadeln. — *Propylendiammoniumhexabromorutheneat*, $\text{RuBr}_6[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}_2\text{H}_4]_2$, bläulichschwarze Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 690—94. 23/2. [5/2.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

B. Menschutkin, *Über Krystallalkoholate*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 9—24. — C. 1906. I. 334. 335. 742. 1899; II. 1715.) V. ZAWIDZKI.

Sommelet, *Untersuchungen über die Äther mit komplexen Funktionen*. A. Darst. einiger Verbb. zur Synthese der Äther mit tertiärer Alkoholgruppe. I. Darst. einiger Derivate der Glykolsäure: 1. Darst. der Äthoxyessigsäure und einiger Derivate derselben. Zur Darst. größerer Mengen von *Äthoxyessigsäure* empfiehlt es sich, die aus dem Na-Salz frei gemachte S. nicht über das Cu-Salz, sondern durch Fraktionieren im Vakuum zu reinigen; Kp_{10} , 104° , sehr leicht durch Alkohole in Ggw. von HCl esterifizierbar. — *Äthoxyessigsäureisobutylester*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{15} , 186° (korr.). — *Äthoxyessigsäureisoamylester*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, etwas ölige, fruchtartig riechende Fl., Kp_{15} , $204—205^\circ$. — *Äthoxyessigsäurebenzylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, farblose, riechende Fl., Kp_{21} , 155° . — *Äthoxyessigsäurephenylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus Äthoxyacetylchlorid und Phenol in Ggw. von Pyridin, Öl, Kp_{18} , 139° , nähert sich im Geruch dem Phenoxyessigester. — *Äthoxyacetylchlorid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$, wird in sehr guter Ausbente erhalten, wenn man die Äthoxyessigsäure mit reinem Thionylchlorid, anstatt mit PCl_5 behandelt; Kp , $127—128^\circ$. — *Äthoxyessigsäureanhydrid*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$, aus dem Chlorid und Äthoxyessigsäurem K, farblose Fl., Kp_{15} , $142—143^\circ$. — *Äthoxyacetamid*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$, aus dem Ester und NH_3 , farblose Blättchen aus Bzl., F. $82,5^\circ$, ll. in W., A., Ä., Bzl. und sd. CS_2 . — *Äthoxyacetonitril*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, aus dem Amid und P_2O_5 bei 150° , Kp , $134—135^\circ$. — 2. Über die Äther des Glykolsäurenitrils: Vgl. S. 400.

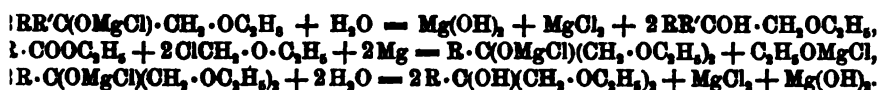
II. Unterss. in bezug auf die Synthese der α -Äthoxyketone: Versucht wurden die Einw. von Äthoxyacetylchlorid auf Bzl. in Ggw. von AlCl_3 , die Darst. von Äthoxyacetylacetone nach CLAISEN, die Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Äthoxyacetonitril. — Die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. verlief nicht in der erwarteten n. Weise, sondern führte zur B. von *Diphenylmethan*. — Die Kondensation des Äthoxyessigesters mit Aceton in Ggw. von Na nach CLAISEN gelang völlig, nicht aber die Spaltung der erhaltenen Äthoxyacetylacetone in dem gewünschten Sinne, insofern als die B. von Äthoxyessigsäure und Keton stets die Hauptrk. war. — *Äthoxyacetylacetone*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus 132 g Äthoxyessigester, 37 g Aceton und 25 g Na in Ggw. von 300 g Bzl. unter Eiskühlung, nahezu farbloses Öl von schwachem, aber charakteristischem Geruch,

Kp₁₅. 83–84°, vers. sich bei der Dest. unter n. Druck, färbt sich an der Luft rasch braungelb, wl. in W., mischbar mit den organischen Lösungsmitteln, wird in wa. alkoh. Lsg. durch FeCl₃ rot gefärbt. (C₇H₁₁O₃)₂Cu, graublaue Nadeln aus sd. absol. A., F. 149°, sl. in h. A., wl. in kaltem A. und Chlf. — *Methyläthoxyacetylacetone*, C₈H₁₁O₃ = C₄H₇O · CH₂ · CO · CH(CH₃) · CO · CH₃, aus Äthoxyacetylacetonsäure und CH₃J im Rohr bei 125°, etwas gelbliche Fl., Kp₁₅. 103–105°, wird durch FeCl₃ violettrot gefärbt. — *Äthyläthoxyacetylacetone*, C₉H₁₃O₃ = C₄H₇O · CH₂ · CO · CH(CH₃) · CO · CH₂, bewegliche Fl., Kp₁₅. 116°. — Bezüglich der Synthese der α-Äthoxyketone aus Äthoxyacetonitril vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 89; C. 1904. I. 504. — *Äthoxypropanon*, C₅H₉O · CH₂ · CO · CH₃, aus Äthoxyacetonitril u. CH₃MgJ, Kp₁₅. 129°. — *Semicarbasone*, C₆H₁₁O₂N₂, prismatische Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 96° (MAQUENNEscher Block), ll. in W. u. A., wl. in PAe. und CS₂. — α-*Äthoxybutanon*, C₆H₁₁O₂, aus Äthoxyacetonitril und C₂H₅MgJ, farblose Fl., Kp₁₅. 55°, Kp₂₅. 62,5°, Kp₇₅. 146°. D₁₅⁴. 0,914, sl. in W., färbt sich an der Luft rasch gelb, reagiert energisch mit wa. Disulfidlg., reduziert ammoniakalische Silberlg. — *Semicarbasone*, C₇H₁₃O₂N₂, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 87°. — α-*Äthoxypentanon*, C₇H₁₃O₂, aus Äthoxyacetonitril u. Propylmagnesiumjodid oder -chlorid, farblose, bewegliche Fl. von eigenartigem Geruch, Kp₁₅. 60°, Kp₁₇. 64–65°, Kp. 164–165°, D₁₅⁴. 0,9218, wl. in W., reagiert mit wa. Disulfidlg., reduziert ammoniakalische Silberlg. — *Semicarbasone*, C₈H₁₅O₂N₂, Blättchen aus verd. A., F. 87°. — α-*Äthoxymethylpentanon*, C₈H₁₅O₂, aus Äthoxyacetonitril u. Isobutylmagnesiumbromid, etwas ölige Fl., Kp₁₅. 67,5–68,5°, Kp₂₅. 73 bis 74°, D₁₅⁴. 0,8912, wl. in W. — *Semicarbasone*, C₉H₁₇O₂N₂, Nadeln aus absol. A., F. 119°. — α-*Äthoxymethylhexanon*, C₉H₁₇O₂, aus Äthoxyacetonitril und Isobutylmagnesiumbromid, bewegliche, etwas gelbliche Fl. von eigenartigem Geruch, Kp₁₅. 82,9°. Kp₁₅. 88°, unl. in wa. Disulfidlg., sehr wenig beständig. — *Semicarbasone*, C₁₀H₁₉O₂N₂, Krystalle aus verd. A., F. 89°. — α-*Äthoxyacetophenon*, C₁₀H₁₃O₂, aus Äthoxyacetonitril u. C₆H₅MgBr, schwach gefärbte Fl., Kp₁₅. 134–136°, unl. in wa. Disulfidlg. von dem gleichseitig entstehenden Diphenyl nicht völlig zu reinigen. — *Oxime*, C₁₁H₁₅O₂N, Prismen aus PAe., F. 55°. — *Semicarbasone*, C₁₁H₁₅O₂N₂, Krystalle aus sd. Bal., F. 129°.

B. Darst. der 1,2-Glykolmonoäther u. 1,2,3-Trioldiäther: I. Einv. der Organomagnesiumverb. auf Äthoxyessigsäureäthylester und die α-Äthoxyketone. Synthese der Monoäther der primär-tertiären Glykole. 1. Darst. der Äther RECOH · CH₂OC₂H₅. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 89; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 300; C. 1904. I. 504. 1133.) — *Diphenyläthoxymethylcarbinol*, D₁₅⁴. 1,094. — 2. Darst. der Äther RE'COH · CH₂OC₂H₅: *Äthoxy-1-methyl-2-butanol-2*, C₆H₁₃O₂ = (CH₃)(C₂H₅)COH · CH₂ · OC₂H₅, aus Äthoxypropanon und C₂H₅MgBr, bewegliche Fl., Kp₁₅. 148–149°, D₁₅⁴. 0,8825, sl. in W. — *Äthoxy-1-methyl-2-pentanol-2*, C₇H₁₅O₂ = CH₃ · CH₂ · CH₂ · C(CH₃)(OH) · CH₂ · OC₂H₅, aus Äthoxypropanon u. Propylmagnesiumchlorid oder -jodid, Kp. 167–168°, D₁₅⁴. 0,8767. — *Äthoxy-1-äthyl-2-pentanol-2*, C₈H₁₇O₂ = CH₃ · CH₂ · CH₂ · C(CH₃)(OH) · CH₂ · OC₂H₅, aus Äthoxybutanon und Propylmagnesiumchlorid, farblose, bewegliche Fl., Kp. 182–183°, Kp₁₅. 177°, D₁₅⁴. 0,8786. — *Äthoxy-1-äthyl-2-methyl-2-pentanol-2*, C₉H₁₉O₂ = (CH₃)₂CH · CH₂ · C(CH₃)(OH) · CH₂ · OC₂H₅, aus Äthoxybutanon und Isobutylmagnesiumchlorid oder Äthoxymethylhexanon und C₂H₅MgBr, farblose, etwas ölige Fl., Kp₁₅. 97°, Kp₂₅. 93°, D₁₅⁴. 0,8731.

II. Kondensation der Ketone u. Ester mit den Chlormethyläthern. Synthese der Monoäther der primär-tertiären Glykole u. der Diäther der 1,2,3-Triole. Einige Ketone u. Ester reagieren mit den Chlormethyläthern ClCH₂ · O · R in Ggw. von Mg und etwas HgCl₂ als Aktivierungsmittel unter B. von tertiären Alkoholen:





Neben den Triöldiäthern bildet sich stets als Nebenprod. das dem Chloräther $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ entsprechende Form $\text{RO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OR}$, welches seine B. wahrscheinlich der Rk.: $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{ClMgOC}_2\text{H}_5 = \text{MgCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ verdankt.

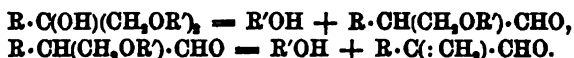
1. Umwandlung der Ketone in tertiäre Alkohole $\text{R}'\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$:
Äthoxy-1-methyl-2-octanol-2, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, aus Methylhexylketon u. Chlormethyläthyläther in Ggw. von Mg u. etwas HgCl_2 , farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp_{11-12} . 102–105°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8685. — *Äthoxy-1-methyl-2-nonanol-2*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, aus Methylheptylketon u. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Kp_{11} . 118–119°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8685. — *Äthoxy-1-methyl-2-undecanol-2*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{19} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, aus Methylonylketon und $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, farblose, etwas ölige Fl. von schwachem Geruch, Kp_{10} . 152–153°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8623.

2. Umwandlung der Ester in die Diäther $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$: Die Rk. verläuft am besten mit den Estern von höherem Mol.-Gew. Die Ameisensäureester reagieren nicht, die Essigsäureester sehr schwach. Die Benzoesäure- u. Zimtsäureester geben ebenfalls unbefriedigende Resultate. — *Äthylglycerindiäthylin*, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Kp_{20} . 84–86°, Kp_{730} . 195° (korr.), $\text{D}^{16.5}_4$. 0,9503. B. Man versetzt 12 g Mg mit etwas HgCl_2 u. 15 ccm eines Gemisches aus gleichen Vol. Äther, Propionsäureäthylester u. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, gibt, sobald eine lebhaft Rk. eingesetzt ist, 15 ccm Ä. u. allmählich von neuem Propionsäureester (im ganzen 51 g) hinzu, so, daß die Einw. nicht zum Stillstand kommt, und läßt dann 90 g $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ in einem Tempo von 1 Tropfen pro Sekunde hinzunießen, wobei man von Zeit zu Zeit 10–15 ccm Ä. (im ganzen 100 ccm) einträgt. Man vers. die Reaktionsmasse mit Eis und verd. H_2SO_4 und entfernt den Esterüberschuß durch Verseifen mittels alkalischer Kalilauge. — *Propylglycerindiäthylin*, $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Buttersäureäthylester u. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, farblose, etwas ölige Fl. von schwachem Geruch, Kp_{18} . 97°, Kp . 210°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,9195. — *Isobutylglycerindiäthylin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Isovaleriansäureäthylester und $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp_{22} . 111–112°, Kp . 215°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,9077. — *Isobutylglycerindipropylin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Isovaleriansäurepropylester u. Chlormethylpropyläther, farblose Fl., Kp_{23-24} . 139 bis 140°, Kp_{18} . 118–119°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8938. — *Isobutylglycerindiisobutylin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Isovaleriansäureisobutylester und Chlormethylisobutyläther, ölige Fl. von eigenartigem Geruch, Kp_{13} . 145–147°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8766. — *Isobutylglycerindiisocamylin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Isovaleriansäureisocamylester u. Chlormethylisocamyläther, ölige Fl. von schwachem Amylalkoholgeruch, Kp_{13} . 162°, Kp_{25} . 178°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8785. — *n. Amylglycerindiäthylin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Capronsäureäthylester u. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp_{13} . 118–119°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,9029. — *n. Hexylglycerindiäthylin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Önanthsäureäthylester und $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, farblose, ölige, nahezu geruchlose Fl., Kp_{13} . 135–136°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,9013. — *n. Decylglycerindiäthylin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Undecylensäureäthylester u. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, farblose, ölige, geruchlose Fl., Kp_{12} . 180°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,9. — *n. Octylglycerindiäthylin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Pelargonsäureäthylester u. $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, öl, Kp_{13} . 160°, $\text{D}^{16.5}_4$. 0,8949. — *Benzylglycerindiäthylin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Phenyllessigsäureäthylester und $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, etwas ölige Fl., Kp_{14} . 174°, $\text{D}^{16.5}_4$. 1,0091.

C. Umwandlung der den Komplex $\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OR}$ enthaltenden Verbb. n. Aldehyde. I. Gesättigte, sich von den Äthern $\text{RRCOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ und

$R'COH \cdot CH_2OC_2H_5$ ableitende Aldehyde. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 89; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 300; C. 1904. I. 504. 1133.) Die Umwandlung dieser Äther in die entsprechenden Aldehyde wird bei den höheren Gliedern besser durch wasserfreie Ameisensäure, als durch Oxalsäure bewirkt. — Ca-Salz der *Diisocamyllessigsäure*, $(C_{11}H_{21}O_2)_2Ca$, weiße Krystallkrusten aus absolutem A. — Der *Diisocamylacetaldehyd* bildet nur ein zähflüssiges Semicarbazon und scheint mit w. Disulfidlg. nicht zu reagieren. — *Diphenylacetaldehyd*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$, Kp.₁₄. 173 bis 175°. — *Methyläthylacetaldehyd*, $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CHO$, aus Methyläthyläthoxymethylcarbinol und Oxalsäure, Kp. 90—91°; *Semicarbazon*, $C_5H_{11}ON_2$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 103—105°. — *Methylpropylacetaldehyd*, $(CH_3)(C_3H_7)CH \cdot CHO$, Kp. 119 bis 121°; *Semicarbazon*, $C_7H_{15}ON_2$, Krystalle aus Bzl., F. 100—102°. — *Äthylpropylacetaldehyd*, $C_7H_{15}O$, aus Äthylpropyläthoxymethylcarbinol u. Oxalsäure bei 115 bis 120°, Fl. von erstickendem Geruch, Kp. 140—141°, bildet ein zähflüssiges Semicarbazon. — *Äthylisobutylacetaldehyd*, $C_8H_{16}O$, Kp. 154—155°, gleicht im Geruch dem Dipropylacetaldehyd; *Semicarbazon*, $C_8H_{16}ON_2$, Krystalle aus PAe., F. 97—98,5°. — *Methylhexylacetaldehyd*, $C_8H_{16}O$, aus Methylhexyläthoxymethylcarbinol u. Ameisensäure am Rückflußkühler, Kp.₁₀. 82—83°; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{21}ON_2$, Krystalle aus PAe., F. 78—80° unter vorherigem (76°) Sintern. — *Methylheptylacetaldehyd*, $C_{10}H_{20}O$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.₁₁. 95—97°; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{23}ON_2$, Krystalle aus PAe., F. 77°. — *Methylnonylacetaldehyd*, $(CH_3)(C_6H_{13})CH \cdot CHO$, aus Äthoxyl-methyl-2-undecanol-2 und Ameisensäure, Kp.₁₄. 122°; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{27}ON_2$, Krystalle aus PAe., F. 84—85°.

II. Umwandlung der Glycerinäther $R \cdot C(OH)(CH_2OR)_2$ in die ungesättigten Aldehyde (α -Alkylacroleine) $R \cdot C(CH_2) \cdot CHO$. Die Umwandlung vollzieht sich hier anscheinend im Sinne folgender Gleichungen:



α -Äthylacrolein, $C_5H_8 \cdot C(CH_2) \cdot CHO$, aus β -Äthylglycerindiäthylin und Oxalsäure, blaßgelbliche, erstickend riechende Flüssigkeit, die sich im Augenblicke ihrer Bildung teilweise zu polymerisieren scheint, da sie innerhalb 80 und 120° übergeht, ohne einen festen Kp. zu zeigen; *Semicarbazon*, $C_7H_{11}ON_2$, Nadeln aus Alkohol, F. 192,5° (MAQUENNEScher Block). — α -Propylacrolein, $C_6H_{10}O$, aus Propylglycerindiäthylin und Ameisensäure, farblose, stark riechende Fl., Kp. 116—118°, liefert bei der Oxydation mittels Ag_2O nach BOUGAULT α -Propylacrylsäure, Kp.₁₀. 111 bis 113°. *Semicarbazon*, $C_8H_{14}ON_2$, Blättchen, F. 182° (MAQUENNEScher Block). — α -Isobutylacrolein, $C_6H_{12}O$, aus Isobutylglycerindiäthylin u. Oxalsäure, etwas gelbliche Fl. von kräftigem Geruch, Kp. 133°; bildet eine in Blättchen krystallisierende, in W. unter Zers. l. Disulfidverb., liefert bei der Oxydation mittels Ag_2O *Isobutylacrylsäure*, $C_6H_{12}O_2$, farbloses Öl, Kp.₁₀. 118—120°. Ag-Salz, weißer am Licht sich schwärzender, in W. swl. Nd. Pb-Salz, mkr. weiße Prismen, l. in A. und Ä., wl. in W. *Semicarbazon*, $C_8H_{14}ON_2$, Krystalle aus A., F. 184° (MAQUENNEScher Block). — α -n. Amylacrolein, $C_8H_{14}O$, aus Amylglycerindiäthylin und Ameisensäure, Kp.₁₁. 59°, Kp. 165° unter Zers., bildet eine in Blättchen krystallisierende, in Berührung mit W. und anderen Lösungsmitteln zum Teil dissoziierende Disulfidverb.: *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_2$, Krystalle aus A., F. 154,5° (MAQUENNEScher Block). — α -n. Hexylacrolein, $C_8H_{16}O$, aus n. Hexylglycerindiäthylin und Ameisensäure, farblose, etwas ölige, angenehm riechende Fl., Kp.₁₁. 78°, bildet eine in Blättchen krystallisierende, in Ggw. von k. W. teilweise, in Ggw. von sd. W. und A. völlig dissoziierende Disulfidverb., $C_8H_{16}O \cdot NaHSO_4$. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{21}ON_2$, Blättchen aus A., F. 156° (MAQUENNEScher Block). — α -n. Octylacrolein, $C_{11}H_{20}O$, etwas ölige Fl. von charakteristischem Geruch, Kp.₁₄. 104,5—106°; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{26}ON_2$, Kry-

talle aus A., F. 147,5°. — α -Benzylacrolein, $C_{10}H_{10}O$, Fl. von ziemlich kräftigem Geruch, Kp_{15} . 118—120°; Semicarbazon, $C_{11}H_{12}ON_2$, Nadeln aus A., F. 189°. (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 484—574. Des. 1906.) DÜSTERBEHN.

Rodolfo Torrese, Über das Inversionsvermögen einiger Pseudosäuren mit komplexer Funktion. Vf. hat vergleichsweise das Zuckerinversionsvermögen von Trichloressigsäure, sowie von Cyanmethyl-, Methylcyanmethyl-, Äthylcyanmethyl-, Äthylcyanmethyl-, Methylidicyan-, Äthylidicyan-, Isopropylidicyan-, Isobutylidicyan-, Cyanhenyl-, Phenylidicyan-, m-Nitrophenylidicyan-, p-Nitrophenylidicyan-, Piperonyldicyan-, Methylcyanäthylglutaconimid, Cyanmethyl- und Methylcyanmethylglutaconimethylimid bestimmt. Diese Verbb. lassen sich in folgende 3 Gruppen unterscheiden: a) in solche, die eine Methylgruppe in γ -, den H in β' - durch einen Alkylrest ersetzt und eine Cyangruppe in β -Stellung enthalten, b) in solche, die eine Cyangruppe in β - und eine in β' - mit einem Fettradikal in γ -Stellung enthalten, und c) in solche, die ein aromatisches Radikal in γ - und Cyangruppen in β - und β' -Stellung enthalten. In der Gruppe a nahm die Menge des invertierten Zuckers zu, wenn das Mol.-Gew. der den H in β' -Stellung ersetzenden Gruppe vermehrt wurde. In der Gruppe b) verhielt es sich umgekehrt, indem die Menge des invertierten Zuckers um so geringer war, je höher das Mol.-Gew. der den H in γ -Stellung ersetzenden Gruppe war. Jedoch ließen sich keine bestimmten Beziehungen zwischen der Zuckermenge und dem Mol.-Gew. auffinden. Die Verbb. γ -Phenyl- und γ -Piperonyl-, β -, β' -dicyananglutaconimide der III. Gruppe zeigen sich hinsichtlich des Zuckerinversionsvermögens aktiver als die Trichloressigsäure, und zwar das zweite Imid stärker als das erste, offenbar weil die den H in γ -Stellung ersetzende Gruppe einen stärkeren elektronegativen Charakter besitzt. Wie bei wahren organischen Säuren nahm auch bei diesen Pseudosäuren bei Ersatz eines H durch Methyl das Inversionsvermögen ab, ebenso war die Menge des invertierten Zuckers größer bei Eintritt einer NO_2 -Gruppe in p- als in m-Stellung. Die Best. selbst geschahen unter ganz gleichen Bedingungen mit $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. der Imide u. 20%ig. Zuckerlsgg., wobei der invertierte Zucker dann gewichtsanalytisch ermittelt wurde. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Sci. di Torino 41. 1906. [Februar 1906.] 21 SS. Turin. Chem.-pharmaceut. und toxiolog. Lab.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

D. Alexejew, Über periodische Erscheinungen bei der Krystallisation. Geschmolzener Äthantetracarbonsäureester, $\begin{matrix} C_2H_5O_2C \\ C_2H_5O_2C \end{matrix} > OH - OH < \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, den man in dünnen Schichten auf irgend welche Oberfläche aufträgt, erstarrt nicht gleichmäßig, sondern in konzentrischen, um das Krystallisationszentrum sich periodisch verbreitenden Zonen. Impft man eine dünne Schicht des geschmolzenen Esters mit einem Krystall, so krystallisiert er strahlenartig um diesen Kern; bald aber tritt ein Stillstand in dem Wachstum der Krystalle, hierauf wieder eine Periode raschen Wachstums usw. ein. Diese Erscheinungen beobachtet man nur beim Impfen unterkühlter Schmelzen.

Im polarisierten Lichte erscheinen die Krystallisationszonen durch einen scharfen Rand abgegrenzt, dessen einzelne Punkte die Krystallisationszentra der folgenden Zone bilden. Das Zustandekommen dieses Randes und des durch denselben verursachten plötzlichen Stillstandes der Krystallisation ist auf Änderungen der Oberflächenspannung der flüssigen M. zurückzuführen. Beobachtet man nämlich den Krystallisationsvorgang u. Mk., so zeigt sich, daß in einem gegebenen Augenblick an den Enden der gebildeten Krystalle sich plötzlich eine ringförmige Welle abrennt, welche die Unterlage vollkommen bloßlegt. Kurz darauf nähert sich den Krystallen eine Rückwelle, bis sie dieselben berührt. Diese Erscheinungen können

nur dadurch verursacht werden, daß die beim Erstarren frei werdende Schmelzwärme einen Teil der Fl. stark erwärmt und somit ihre Oberflächenspannung bedeutend vermindert. Durch die größere Oberflächenspannung der anliegenden unterkühlten Flüssigkeitsschichten wird dann die ganze Flüssigkeitsmasse von den Krystallen derart abgeführt, wie sich W. von einem Alkoholtropfen abtrennt.

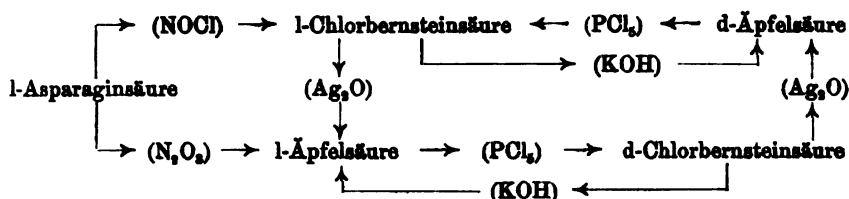
Ähnliche Erscheinungen beobachtete Vf. beim Erstarren unterkühlter Schmelzen von *Benzophenon* u. auch *Oumarin*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1120–23. 18/2. 1907. [Nov. 1905.] Tomsk. Technol. Inst.)

V. ZAWIDZKI

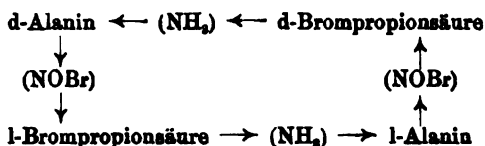
Heinrich Goldschmidt u. Viktor Scholz, Über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Kelo- und Oxydsäureester. 1. Nach Vers. von SCHOLZ wurde die Geschwindigkeitskonstante k für die Verseifung der von H. MEYER als *Dimethylacetessigsäuremethylester* erkannten, bisher als Äthylester angesprochenen Verb. (S. 401) zu 2,43 bei 25° bestimmt. — 2. *Diäthylacetessigsäurediäthylester* wurde durch Behandlung mit verd. NaOH und durch zweimalige Fraktion als bei 217° sd. Fl. erhalten. Mit sehr verd. Legg. wurde die Verseifungskonstante (nach der Gleichung für Rkt. zweiter Ordnung berechnet) zu 0,0058 bestimmt. — 3. *Acetessigsäuremethylester* sollte sich verhalten wie der schon früher untersuchte Äthylester (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1140; C. 1900. I. 1070). Es wurden Verseifungsvers. mit NaOH, NH₃, Triäthylamin, Diäthylamin ausgeführt und die Geschwindigkeitskonstante zu 57,7, ca. doppelt so groß als für den Äthylester gefunden. — 4. *Äthylacetessigsäurediäthylester*. Bei diesem Ester ist die Salzbildung unvollständiger als beim vorigen, u. bei der Berechnung kann der hydrolysierte Anteil des Salzes (ξ) nicht vernachlässigt werden. Die Vff. zeigen die Möglichkeit seiner Berechnung aus der Gleichung $\sqrt{(dx:dt)_1:(dx:dt)_2} = \xi_1:\xi_2$. Mit der hydrolytischen Konstante des Natriumäthylacetessigesters $K = 0,075$ wurden die Konstanten berechnet, die alle einen starken Gang nach abwärts zeigen. Die Affinitätsgröße ergibt sich zu $0,9 \cdot 10^{-12}$. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist gleich ca. 10 zu setzen. Zu den Verseifungsvers. diente NaOH, Diäthylamin, Piperidin. — 5. *Salicylsäuremethylester*. E. FISCHER hat schon darauf hingewiesen, daß dieser Ester ähnlich wie Acetessigester langsamer verseift wird als seine Alkylsubstitutionsprodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3266; C. 99. I. 339). Es waren daher ähnliche Verhältnisse wie beim Acetessigester zu vermuten. Die Verhältnisse werden aber dadurch kompliziert, daß das entstehende Natriumsalicylat in geringem Maße Dinatriumsalz bilden kann. Dies wurde durch Vers. über die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch NaOH unter Zusatz von Mononatriumsalicylat festgestellt. Entsprechend der Theorie nimmt die Konstante der Geschwindigkeitgleichung mit zunehmendem Dinatriumsalz ab. Die hydrolytische Konstante des Na-Salzes des Salicylsäuremethylesters ist beträchtlich größer als die des Phenolnatriums (0,000094 SHIELDS). Die Affinitätsgröße des Esters ist ca. $\frac{1}{10}$ der des Phenols. Die wahre Geschwindigkeitskonstante des Salicylsäuremethylesters muß zwischen 6 u. 7 liegen, erheblich höher als bei Estern anderer aromatischer SS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 624–41. 23/2. [28/1.] Christiania. Univ.-Lab.)

MEUSSER

Emil Fischer, Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. WALDEN hatte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 133; 30. 2795. 3146; 32. 1833. 1855; C. 96. I. 466; 98. I. 198. 299; 99. II. 163. 164) gezeigt, daß optisch-aktive Substanzen ohne den Umweg über die Racemkörper direkt in ihre Antipoden verwandelt werden können. Die wichtigsten Resultate seiner mit beiden aktiven Äpfelsäuren, den entsprechenden Halogenbernsteinsäuren u. einer aktiven Asparaginsäure durchgeführten Vers. sind aus nachstehendem Schema ersichtlich:



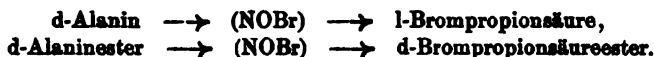
Bei der Diskussion kommt WALDEN zum Schlusse, daß wahrscheinlich KOH und PCl_5 optisch normal, d. h. ohne Änderung der Konfiguration wirken, daß aber das Gegenteil für Silberoxyd anzunehmen sei. Dann muß die Wirkung von N_2O_5 und von NOCl optisch in entgegengesetztem Sinne erfolgen, u. es bleibt die Frage zu beantworten, welche von diesen beiden Rkk. normal sei. Weiter bleibt die endgültige Entscheidung der Frage, an welcher Stelle des Kreisprozesses zwischen Halogen- und Oxyssäure (bezüglich des PCl_5 u. Silberoxyds) die sterische Umwandlung stattfindet. Vf. hat wegen des Aufbaues der Polypeptide mittels aktiver Halogenfettsäuren und um eine sichere experimentelle Grundlage für ein einheitliches sterisches System der natürlichen aktiven, aliphatischen Verbb. zu schaffen, die Studien über die „WALDENsche Umkehrung“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2895; C. 1906. II. 1397) fortgesetzt. Er prüfte, wo im nebenstehenden Kreisprozeß (vgl. auch E. FISCHER, WARBURG, LIEBIGS Ann. 340. 171; C. 1905. II. 308) der Wechsel der Konfiguration erfolgt.



Bei Alanin findet (im Gegensatz zur Asparaginsäure) die Rückverwandlung der Bromfettsäure in Aminosäure sehr leicht statt, und sie erfolgt stets in gleichem sterischen Sinne, einerlei, ob die

aktive Brompropionsäure oder ihr Ester mit einer wss. Lsg. von Ammoniak oder mit reinem, fl. NH_3 behandelt wird; auch aus l-Brompropionsäureäthylester und Phthalimidkalium entsteht ein aktiver Phthalylalaninäthylester, der ein Derivat des l-Alanins ist. Allerdings findet bei allen diesen Rkk. mehr oder weniger Racemisierung statt, wie bei Substitutionen am asymm. C-Atom fast stets.

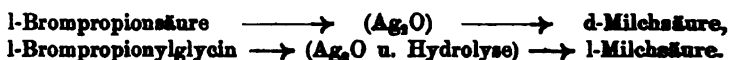
Bestiglich der Wirkung des Nitrosylbromids ergab sich das überraschende Resultat, daß d-Alanin durch NOBr in l-Brompropionsäure, d-Alaninäthylester aber in d-Brompropionsäureäthylester übergeführt wird:



In Zusammenhalt mit den Beobachtungen über die Rückverwandlung der Halogensäure in Aminosäure kommt man zum Schlusse, daß die WALDENsche Umkehrung bei der Wirkung des Nitrosylbromids eintritt. Das gleiche Resultat wurde beim l-Leucinester (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2895; C. 1906. II. 1397) u. beim Äthylester der l-Asparaginsäure gefunden; es handelt sich also offenbar um eine allgemeine Erscheinung.

Bezüglich des zweiten Kreisprozesses (zwischen Halogen- und Oxyssäure) wurde beobachtet: d-Brompropionsäure wird analog der Cl-Verb., aber leichter und bei niedrigerer Temperatur durch Silberoxyd, bezw. Silbercarbonat in l-Milchsäure, dagegen durch verd. Kalilauge bei etwas höherer Temperatur in d-Milchsäure übergeführt, so daß hier derselbe Gegensatz zwischen Silberoxyd und Alkali besteht wie bei den Halogenbernsteinsäuren. — Inaktives α -Brompropionylglycin, $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, bildet, in wss. Lsg. mit Silbercarbonat versetzt, zuerst

ein wl., farbloses Ag-Salz, das bei längerem Stehen mit der Fl. und überschüssigem Silbercarbonat bei 37° das Halogen vollständig verliert und sich in eine kristallisierte Substanz verwandelt, die man als inaktives *Lactylglycin*, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CO-NH-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, betrachten darf, da sie bei der Hydrolyse Milchsäure liefert. Die Übertragung der Rk. auf aktives l-Brompropionylglycin ergab ein ähnliches, bisher nur als Sirup auftretendes Prod., aus welchem bei der Hydrolyse mit 10%ig. H_2SO_4 optisch ziemlich reine l-Milchsäure entstand:



Damit ist der Beweis geliefert, daß Silbercarbonat, resp. Silberoxyd optisch anormal wirken kann, und daß die Umkehrung der Konfiguration bei der Brompropionsäure eintritt, wie WALDEN schon für die Halogenbernsteinsäuren angenommen hat.

Für die WALDENsche Umkehrung ergeben sich daraus folgende Schlüsse: 1. Sie ist beschränkt auf die Wechselwirkung zwischen Halogennitrosyl und der Aminogruppe oder zwischen Halogenfettsäuren und Silberoxyd (bzw. den analog wirkenden Basen). — 2. Sie ist bedingt durch die Anwesenheit des Carboxyls. Möglicherweise ist dessen α -Stellung wesentlich.

Durch diese Erkenntnis ist die Unsicherheit beseitigt, welche die Möglichkeit der Umkehrung bei praktischen Konfigurationsbest. mit sich brachte; insbesondere darf man die Wirkung der salpetrigen Säure (Aminosäuren $\longrightarrow$ Oxyssäuren) jetzt wieder als optisch normale Rk. ansehen.

Ähnlichen sterischen Einfluß zeigt das mit dem asymm. C-Atom unmittelbar verbundene Carboxyl bei den Säuren der Zuckergruppe, hier aber auch die Aldehydgruppe, u. voraussichtlich wird man die gleiche Erscheinung bei anderen negativen Gruppen, Cyan-, Keto-, Nitrogruppe etc. wiederfinden.

Über das Wesen dieser Umkehrung ist Vf. mit WALDEN der Ansicht, daß die Annahme von Additionsprodd. dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse am besten entspricht; ein solches Zwischenprodd. wurde tatsächlich bei der Einw. von Br auf die Ester der Aminosäuren beobachtet; beim Asparaginsäureester ist es kristallisiert und hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NHBr-Br}$. Diese Additionsprodd. erfahren bei Behandlung mit NO die Verwandlung in Bromfettsäureester; hierbei dürfte ein zweites Zwischenprodd. gebildet werden. Auch bei der freien Asparaginsäure läßt sich ein kristallisiertes Bromadditionsprodd. isolieren. Wenn man sich vorstellt, daß dieses addierte Br sich in der Wirkungssphäre des asymm. C-Atoms befindet etwa in der Art, wie es von A. WERNER in den sterischen Koordinationsformeln angenommen wird, so läßt sich ein Schema konstruieren, bei dem die WALDENsche Umkehrung keinen Platzwechsel zwischen Gruppen am asymm. C-Atom verlangt, sondern bei Ablösung der N-Gruppe nur eine gleitartige Verschiebung des Carboxyls an seine Stelle tritt. — Die bisher bekannten Tatsachen haben schon so viel Einblick in die Substitutionsvorgänge gebracht, daß die NEFSCHEN (LIEBIGS Ann. 298. 269; C. 98. I. 314) Anschauungen über den Verlauf der HOFMANNschen Darst. der Amine für die Halogenfettsäuren ganz unhaltbar sind und deshalb auch für andere Fälle sehr an Wahrscheinlichkeit verlieren. Fälle nämlich bei der Einw. von NH_3 auf aktive Brompropionsäure zuerst Dissoziation der letzteren in $\text{HBr u. CH}_3\text{-C(CO}_2\text{H)}_2$ statt, so könnte die spätere Anlagerung von NH_3 nur unter

Verlust der optischen Aktivität erfolgen, was der Erfahrung widerspricht.

Experimenteller Teil. *Phthalyl-d-alanin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$; aus d-Alanin u. Phthal-säureanhydrid bei 120–125°; kleine, meist vierseitige, schiefe Blättchen (aus W.), F. 150–151° (korr.), ll. in A., Ä., Aceton, swl. in Lg.; $[\alpha]_D^{20}$ in A. = –17,62° u.

—17,84° ($\pm 0,2^\circ$). — *Äthylester*, $C_{12}H_{21}O_4N$; Krystalle (aus 3 Vol. h. Lg.), F. 54 bis 56° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ in A. = —12,33° u. —12,46° ($\pm 0,2^\circ$). — *d-Alaninäthylester*; $[\alpha]_D^{20}$ im 2 dmm-Rohr 0,30° nach links. — *d- α -Bromisuccinonäureäthylester*; wenig gefärbtes Öl, $K_{p,25-30}$ 45–55°; dreht bei 20° im 1 dm-Rohr 14° rechts; gibt mit fl. NH_3 l. Leucin u. racemisches Leucin. — *l- α -Bromisuccinonäureäthylester*; $K_{p,25-30}$ 49–54°. — *d-Milchsäure*; Zn-Salz; $[\alpha]_D^{20}$ = —8,6°. — *l- α -Brompropionäure*, aktive *α -Bromisuccinonäure* und *α -Bromhydroxymilchsäure* erfahren schon bei gewöhnlicher Temperatur langsame Racemisierung. — *l- α -Brompropionylglycin*, $C_8H_9O_4NBr$; aus Glykokoll und Brompropionylchlorid; große, oft sternförmig verwachsene Prismen (aus 10 Tln. w. Essigester + PAe.), F. 119° (120° korr.), ll. in W., A. u. h. Essigester, swl. in h. Ä.; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = —35,27° ($\pm 0,25^\circ$); $[\alpha]_D^{20}$ in A. = —46,6° ($\pm 0,2^\circ$). — $C_8H_9O_4NBrAg$; feine Nadelchen. — *dl-Lactylglycin*, $C_6H_9O_4N$; Krystalle (aus Essigester), F. 108–109° (korr. 108,5–109,5°), ll. in k. A., wl. in h. Chlf. und Ä., ll. in W. mit ziemlich stark saurer Rk. — *Aktives Lactylglycin*; Cu-Salz, hellblaues Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 489–508. [9/2.]) Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

O. Kühling, *Über die Elektrolyse des Glykokolls*. Vf. trägt zu seiner früheren Veröffentlichung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1638; C. 1905. I. 1592) berichtend nach, daß er auf S. 1646 nicht die sauren „Destillate“, sondern „Produkte“ auf Oxal-, Essig- und Ameisensäure geprüft hat, und zwar auf Oxalsäure den Destillationsrückstand, auf Essig- und Ameisensäure die Wasserdampfdestillate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 757. 23/2. [1/2.])

HAHN.

K. J. P. Orton, *Über die Verwendung des Acetanhydrids bei Nitrierungen*. Die von WITT und UTERMANN (S. 153) angegebene Nitriermethode wurde zuerst vom Vf. (Proceedings Chem. Soc. 18. 111; C. 1902. I. 1325) zur Darst. von hochsubstituierten Nitroaminen angewandt. Für die Erzielung einer guten Ausbeute an Nitroamin ist Befreiung der HNO_3 von HNO_2 nötig, was am besten, allerdings unter Konzentrationsverminderung, durch Zusatz von Harnstoffnitrat und Durchsaugen eines trockenen Luftstromes erfolgt. Bei Anwendung von überschüssigem Harnstoffnitrat bildet sich in der S. saures Ammoniumnitrat, $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$ (Tafeln aus HNO_3). — Bei Übertragung der Nitriermethode auf Amine mit weniger Substituenten gelangt Vf. (mit E. T. Jones) wegen der schwierigen Umwandlung des ursprünglichen Nitrats in das Nitroamin und der rascheren Acetylierung dieser Amine durch das Acetanhydrid zu folgender Vorschrift: Man läßt eine Lsg. von 10 g des Amins in 25 ccm Eg. langsam zu einem möglichst HNO_3 -freien Gemisch von 5 ccm HNO_3 mit 25 ccm Eg. und 25 ccm Acetanhydrid fließen, gießt das schmutzig purpurrote Reaktionsprod. in 500 ccm k. W., nimmt das ausgeschiedene Öl in Chlf. auf, befreit die Chlf.-Lsg. durch Schütteln mit W. von Essigsäure, extrahiert das Nitroamin mittels Sodalg. und isoliert es aus der neutralisierten Lsg. als Ba-Salz.

Anilide: Studiert wurde das Verhalten von Acetanilid, p-Chlor- und 2,4-Dichloracetanilid. Diese lassen sich mit überschüssiger HNO_3 in Eg. nicht nitrieren; bei Zusatz von Acetanhydrid werden die beiden ersteren nitriert, Dichloracetanilid nicht. — Dimethylanilin läßt sich mit k., völlig HNO_3 -freier Mischung nicht nitrieren; die Rk. beginnt nur bei Ggw. einer Spur HNO_3 , z. B. durch Stehen an der Luft oder Zugabe eines Körnchens $NaNO_3$, und führt zu 2,4-Dinitrodimeylanilin. Wahrscheinlich bildet sich intermediär p-Nitrosodimeylanilin. — Bei aromatischen KW-stoffen, besonders Toluol, erzielt man mit Acetanhydrid noch bei Ggw. nur der theoretisch zur B. des Mononitroderivats nötigen Menge HNO_3 , die vollständige Nitrierung zu einem Gemisch von o- und p-Nitrotoluol. — Benzoesäure

verhält sich ähnlich; es entsteht *m*-Nitrobenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 370—76. 9/2. [5/1.] Chem. Lab. des Univ.-Coll. of North-Wales.) BLOCH.

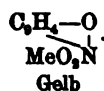
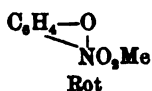
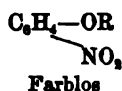
B. Menshutkin, *Über die Löslichkeit der Hydrate des Brom- u. Jodmagnesiums und über die Verbindungen dieser Salze mit Anilin und Phenylhydrasin.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 152—63. — C. 1906. I. 646. 1328; II. 1839.) V. ZAWIDZKI.

Eug. Grandmougin, *Einwirkung von Natriumhydrosulfid auf Diazoniumsalze.* (IV. Mitteilung über Hydrosulfite.) Beim Einfließenlassen einer Phenyldiazoniumsulfat- oder -chloridlsg. in eine k. wss. Suspension von Natriumhydrosulfid entstehen neben hauptsächlich gebildetem *phenylhydrasinsulfosauren* Na öliges *Diasobenzolimid* und *Phenylbensolsulfamid*, $C_{11}H_{11}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$; weiße Blättchen, F. 164,5° unter Zers. Bei Anwendung einer w. Hydrosulfitlsg. entsteht unter N- und SO_3 -Entw. hauptsächlich Phenol und wahrscheinlich etwas Phenyl-disulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 422—23. 9/2. [28/1.] Zürich. Chem. Lab. des Polytechnikums.) BLOCH.

A. Hantzsch, *Über die Isomerie von Nitrophenolsalzen und die Existenz von m-Chinoiden.* Vf. hält es für erwiesen, daß die an sich farblosen Nitrophenole zwei verschiedenartige isomere Alkalisalze liefern, woraus dann weiter folgt, daß die verschiedenfarbigen, gelben und roten, Chromonitrophenolsalze auch dann zwei konstitutiv verschiedenen Reihen angehören, wenn sie sich durch Verschiedenheit (Anwesenheit und Abwesenheit) des Wasser- oder Alkoholgehaltes oder durch Verschiedenheit des Alkalimetalls unterscheiden. Das völlig farblose *Tribrom-m-dinitrophenol* liefert nach ROSANOFF ein gelbes und ein rotes Kaliumsalz von gleicher Zus. und gleichem Verhalten in gelber und roter Lsg., gleicher Molekulargröße, besw. Ionenkonzentration und gleicher Leitfähigkeit. Die beiden Salze bewahren ihre gelbe, besw. rote Farbe auch, ob sie mit oder ohne Krystallalkohol erhalten werden. Daß der bloße Krystallwassergehalt die Farbe eines Salzes nicht aufhebt, geht daraus hervor, daß außer dem roten o-Nitrophenolammonium ein rein gelbes Salz in wasserfreiem Zustand existiert, ferner, daß die Na- und K-Salze aus 2,6-Dinitro-p-kresol (Viktoriagelb) wasserhaltig dunkelrot sind u. zu wasserfreien dunkelgelben Salzen verwittern, während beim Ammoniumsalz die umgekehrte Erscheinung zu beobachten ist. Aus der Tatsache aber, daß das Na-Salz aus Tribromdinitrophenol nicht wie das K-Salz in zwei verschiedenfarbigen Isomeren, sondern nur in einer einzigen und gelben Form vorkommt, erhellt, daß die Natur der „farblosen“ Metallatome (der Alkalimetalle und des Ammoniums) wie der Wassergehalt an sich ohne Einfluß auf die Körperfarbe ist, wohl aber indirekt insofern, als die Natur des Metallatoms bald die gelbe, bald die rote Salzreihe zu der beständigeren macht.

Auch über die Natur der „mittelfarbigen“, der orangenen Alkalisalze gewisser Nitrophenole, namentlich der m-Reihe gibt das Tribromdinitrophenol Auskunft. Es sind „Mischsalze“ aus der roten und der gelben Form, deren Trennung freilich meist kaum gelingen dürfte. Für die Konstitution der beiden Reihen von Salzen erweisen sich Strukturisomerie und Partialvalenzisomerie als ganz unwahrscheinlich. Wollte man sie als echte u. als chinoide Nitrophenolsalze unterscheiden, so müßte das echte Salz farblos sein, wollte man sie aber nach der Diketon- u. Superoxydformel des Chinons erklären, so widerspricht dem, daß auch bei Nichtbensolderivaten ganz analoge gelbe und rote Salze aufgefunden worden sind. Die Partialvalenzisomerie von KAUFFMANN kann nicht diskutiert werden, wenn sie nicht die Isomerie der gelben und roten m-Nitrophenolsalze klar u. präzis darzustellen vermag. So bleibt also nur die Annahme der Strukturidentität und die Möglichkeit

von Stereoisomerie, die auch nach dem Verhalten der Diazosulfonate als die wahrscheinlichste erscheint. Sie findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Die Auffassung des roten Salzes als syn-Salz ist begründet durch die spontane Verwandlung des aus ihm dargestellten roten Chromonitrophenoläthers in den farblosen echten Äther. Die Auffassung des gelben Salzes als der entsprechenden anti-Form ist damit gegeben. Bei der gleichmäßig symm. Natur beider Formen ist keine besonders begünstigt, und geringe Änderungen der Konstitution lassen die eine in die andere übergehen. Die Farbe und die Farbtintensität ist unabhängig von der Natur des Benzolrestes und des Alkalimetalles; eine einsige Nitrogruppe mit einer einzigen Hydroxylgruppe erzeugt durch Umlagerung den wahren Chromophor, und der WITTsche Satz über die stärkste Wrkg. des Auxochroms auf den Chromophor in o-Stellung ist dahin zu modifizieren, daß (wenigstens für die Nitrophenolreihe) diese Nachbarstellung die stärker farbige, rote Reihe begünstigt, aber an sich zufolge der Existenz gelber o-Nitrophenolsalze, die Körperfarbe nicht merklich mehr vertieft als die p-Stellung. Orangefarbene Mischsalze dürften wahre „Mischsalze“ nach unbestimmten Verhältnissen sein.

In *Lsg.* streben sowohl die gelben wie roten Chromonitrophenolsalze dem Gleichgewicht der orangefarbenen Mischsalz*lsg.* mit unmeßbarer Geschwindigkeit zu. Daß beide Formen in *Lsg.* immer vorhanden sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß sich mit steigender Temperatur die Farbe der *Lsg.* fast stets vertieft. Es erfolgt eine Vermehrung der roten Form auf Kosten der gelben, also muß diese bei jeder Temperatur neben der roten existieren. In der B. farbiger Salze aus farblos-er Muttersubstanz bei einem m-Nitrophenol sieht Vf. einen direkten Beweis für die Existenz auch m-chinoider Formen und hält damit die gegenteilige Ansicht

KAUFFMANNs (Chem.-Ztg. 1906. Nr. 76) für abgetan. $\text{C}_6\text{H}_4-\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NOOMe} \end{array}$ ist die vom

Vf. benutzte Formel für m-chinoide Benzolderivate. Der Vorteil dieser Formulierung liegt darin, daß sie bei ihrer Auflösung nicht mehr zur Annahme „verzerrter“ Benzolderivate führt.

Unabhängig von jeder Theorie ist folgendes nachgewiesen: die Nitrophenolderivate bestehen ganz analog wie die Diazokörper, in zwei Hauptgruppen, einer farblosen und einer farbigen, und in drei Untergruppen, da die farbigen Formen in zwei isomeren Reihen bestehen: I. Farblose echte Nitrophenolderivate, analog den farblosen Diazoniumsalzen; stabil in Form der echten Alkyl- und Acylderivate; labil, oder richtiger isomerisierbar, in Form der freien, farblosen Nitrophenole durch Übergang in II. farbige isomerisierbare (chinoide-)chromo-Nitrophenolderivate, analog den farbigen Diazosulfonaten; stabil in Form der chromo-Salze; labil in Form der chromo-Nitrophenoläther. A. Gelbe Salze analog den gelben Diazosulfonaten. B. Rote Salze, analog den roten Diazosulfonaten. Verbindungsglieder zwischen beiden: orangefarbene Mischsalze.

Experimentelles. Die isomeren Salze aus 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitrophenol, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. B. durch Bromieren von 3,5-Dinitrophenol mit 3 Mol.-Gew. Br im Rohr während 5–6 Stunden bei 100°. Aus verd. HCl farblose Krystalle, F. 188°. Das 3,5-Dinitrophenol wurde durch Verseifen seines Methyläthers mit 4–5 Mol.-Gew. konz. H_2SO_4 im offenen Gefäß bei 130° gewonnen. Aus h. verd. HCl farblose Krystalle, F. 122°. — Acetylderivat des 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitrophenols. B. aus dem K-Salz u. Acetylchlorid in äth. Verdünnung. Farblose Nadeln, F. 164°. Das

orangefarbene *Kaliummischsals*, $C_6Br_2(NO_2)_2 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ NOOK \end{smallmatrix}$ (+ C_2H_5O), wird am besten

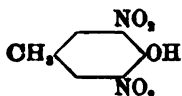
aus äth. Lsg. durch eine alkoh. K-Lsg. gefällt. Die Isolierung von 2%, citronengelbem u. 4–5%, sinnenrotem Salz als mikrokristallinische Pulver gelingt durch Umkristallisieren aus über metallisches Ca destilliertem absol. A. Beide Salze enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, verwittern aber rasch schon über H_2SO_4 ohne Änderung der roten Farbe. Die Trennung älterer Präparate gelingt schwerer. Am labilsten ist das gelbe Salz, weniger labil ist das rote und geht erst bei 100° glatt in das orangefarbene Salz über. Allein stabil ist das orangefarbene Salz, läßt sich bis auf 180° ohne Gewichtsverlust u. ohne Änderung der Farbe erhitzen und zersetzt sich erst bei noch höherer Temperatur langsam. Alle 3 Salze sind monomolekular und von gleichem Dissoziationsgrad. Der spektroskopische Vergleich scheint darauf hinzuweisen, daß das Lösungsgleichgewicht $\frac{2}{3}$ rotes Salz u. $\frac{1}{3}$ gelbes Salz ist. $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. des gelben, roten und orangefarbenen Salzes absorbiert das Licht etwa bis zur Wellenlänge 508, bzw. 528 u. 521. Auch die spektroskopische Unters. zeigt die größere Labilität des gelben Salzes gegenüber dem roten Salz.

Das orangefarbene *Cäsiumsals* läßt sich wie das K-Salz gewinnen und enthält wie dieses 1 Mol. A. $C_6Br_2N_2O_4CaC_2H_5O$. Das gelbe Salz läßt sich leicht isolieren, das rote Salz bleibt immer gelbstichig. — *Natriumsals*. B. aus alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur durch Na-Äthylat mit 1 Mol. A. nur rein gelb gefällt. Auch in W. gelb l. — *Lithiumsals*. B. durch Li-Carbonat in wss. Lsg., ebenso gelb wie das Na-Salz, aber schwerer l., kristallisiert mit 1 H_2O . — *Ammoniumsals*. B. aus äth. Lsg. durch NH_3 rein gelb gefällt. Verliert sehr rasch NH_3 . — *Rubidiumsals*. Aus der Phenollsg. u. überschüssigem Rb-Hydratlg. wasserfrei in kleinen, dunkel-orangen Nadeln. — *Bariumsals* und *Calciumsals*. Deutliche Nadeln mit $2H_2O$, heller orange. — *Thalliumsals*. B. aus der Lsg. des K- oder Na-Salzes in gelben Blättchen. — *Pyridinsals*, direkt aus alkoh. Lsg., von fast derselben Farbe wie das Rb-Salz. Die Salze mit aliphatischen Aminen u. Piperidin kristallisieren schlecht, das Ag-Salz ist ganz unbeständig, das Tetramethylammoniumsals war in fester Form überhaupt nicht zu gewinnen. Die Farbverschiedenheit der Salze wird wohl durch den undissoziierten Teil der im festen Zustand verschiedenfarbigen Salze hervorgerufen.

Salze aus m-Dinitrophenol. Nur das orangefarbene K-Salz, $C_6H_3N_2O_6K + C_2H_5O$, zeigt Andeutungen von der Existenz zweier Formen und wird bei 100° merklich heller. — *Rb-Sals*, etwas dunkler orange, mit $1H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei, aber nicht heller. — *Ba-Sals*, hellorange. — *Na-Sals* mit $1C_2H_5O$, rein gelb, ll. in W. — *Li-Sals* mit 1 Mol. H_2O , rein gelb, swl. — *Ammoniumsals*, gelb, sehr unbeständig. — *Ag-Sals*, rein gelb, schwärzt sich sehr rasch. — *Salze aus m-Mononitrophenol*. Die Alkalisalze entstehen aus wss. Lsg. fast stets als orangefarbene Mischsalze mit meist $2H_2O$. Beim Erhitzen gehen sie in die wasserfreien, dunkel-roten Salze über, die auch direkt bei Ausschluß von W. entstehen. Gelbe Salze entstehen als labile Verb. bei tiefer Temperatur in Abwesenheit von überschüssigem Äthylat. In sehr verd. äth. oder Bzl.-Lsgg. bildet das Nitrophenol kein Ammoniumsals, wie die kryoskopische Unters. ergab, sonst ein orangefarbenes. — *Salze aus o- und p-Nitrophenolen*. *Salze aus o-Nitrophenol*. Das K-Salz kristallisiert aus W. mit 1 oder $\frac{1}{2}H_2O$ orangefarben, wird beim Erhitzen unter H_2O -Verlust rot und gibt auch eine rote wss. Lsg. Rein gelbe Na-Salze entstehen nur bei sehr niedriger Temperatur, ebenso das gelbe NH_4 -Salz. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es sich orangefarben und aus festem Nitrophenol in scharlachroten Blättchen. Bei den *Salzen aus p-Nitrophenol* tritt die rote Reihe nur ganz untergeordnet auf. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein tief orangefarbenes Na-

Salz und ein gelbes K-Salz, die beide beim Erhitzen rot werden. Bei tieferer Temperatur entstehen helle, weißgelbe, höchst unbeständige Salze.

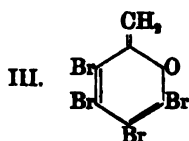
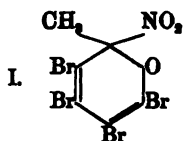
Salze aus Dinitro-p-kresol (Viktoriagelb) (s. nebenstehend). *K-Salze* mit $1\text{H}_2\text{O}$ intensiv rot, bei 100° wasserfrei und orangegelb. *Na-Salze*, wasserhaltig rot, wasserfrei gelb. *Ammoniumsalze* mit $1\text{H}_2\text{O}$ gelb, ohne W. rot, die Cs-, Ba- und Ca-Salze krystallisieren aus W. ohne H_2O orangegelb. Das Ag-Salz ist rot. Der Methyläther, F. 122° , und der Äthyläther, F. 78° , sind ganz farblos und färben sich auch in *Lsg.* nicht. — *Salze aus Trinitrophenol*. Gelbe



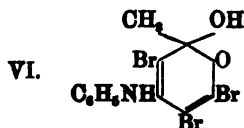
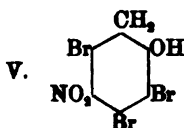
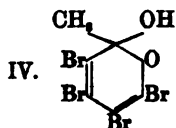
u. rote Thalliumsalze schon lange bekannt. Ferner aber geht das durch inniges Verreiben von Trinitrophenol mit Pentamethyldiamin erhaltene rote Salz im Exsiccator mehr oder minder schnell ohne Gewichtsveränderung in das gelbe Salz über. Mit NH_3 fällt man bei -80° rotes Ammoniumpikrat, das bei gewöhnlicher Temperatur gelb ist, beim Abkühlen der *Lsg.* aber wieder rot wird. Die roten K-, Na-, Li- u. Ba-Salze gehen alle durch W. in die gelben über, beständiger sind sie aus Äther- oder Benzollsg., am beständigsten das Na-Salz. Im Exsiccator wird es ohne Gewichtsänderung gelb, beim Übergießen mit Bzl. aber wieder rot. Mit einem Gehalt an freiem NaOH hängt diese Rk. nicht zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 330—51. 26/1. [2/1.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Th. Zincke u. W. Klostermann, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen*. Tetrabrom-o-kresol wird durch k. HNO_3 in *Tetrabrom-o-methylchinitrol* (I.), bei längerer Berührung mit der S. in eine *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$, wahrscheinlich (II.), umgewandelt. Bei gleichzeitiger Ggw. von Eg. aber entsteht eine *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$ von ganz anderen Eigenschaften, vielleicht $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CBr}:\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{COO}\cdot\text{NO}_2$.

Das Chinitrol (I.) wird durch Reduktion in Tetrabrom-o-kresol zurückverwandelt, durch Methylalkohol oder Ä. in das *o-Methylenchinon* (III.), beim Kochen mit Benzol



in das *Chinol* (IV.), durch Schmelzen in *Tribrom-p-toluchinon* übergeführt. Behandlung mit alkoh. Alkali führt in glatter Rk. zum *Tribromnitro-o-kresol* (V.). Das *Chinol* (IV.) bildet beim Erwärmen mit Eg. und H_2SO_4 *Tribrom-p-toluchinon*, mit Anilin ein Anilid (VI.). Das *Salpetersäurechinitrol* (II.) geht beim Erwärmen mit



Lösungsmitteln in Chinol (IV.), mit HNO_3 in *Tribrom-o-toluchinon* über; Soda verwandelt es in die isomere *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$, welche letztere mit w., konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von CO_2 und Stickoxyden die *Verb.* $\text{C}_6\text{HBr}_4\text{O}$, mit Anilin ein rotes *Anilid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$, und ein gelbes $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_6$, liefert.

Tetrabrom-o-methylchinitrol (I.). Zur Darst. werden 20 g Tetrabrom-o-kresol in 100 ccm Eg. fein verteilt u. unter Schütteln u. Kühlen mit 8 ccm HNO_3 (D. 1,5) versetzt. Gelbes Krystallpulver, sintert bei 71° und zers. sich dann unter Entw.

brauner Dämpfe; ll. in Ä., Bzl., Aceton, l. in Eg., Bsn.; zers. sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln und verharzt beim Aufbewahren. — *Tetrabrom-o-methylenchinon* (*Tetrabrom-o-chinonmethid*) (III.), aus dem Chinol mit wasserhaltigem Ä. oder beim Erwärmen mit Methylalkohol. Gelbliche Blättchen aus Ä. oder gelbes Pulver aus Methylalkohol, F. ca. 130° unscharf, ll. in Bzl., Aceton, l. in Ä., A., Bsn. Mit Aceton entsteht ein Kondensationsprod. — *Tetrabrom-o-methylchinol* (IV.), durch Kochen des Chinol mit 6 Thn. Bsn., bis die Entw. roter Dämpfe aufhört oder ähnlich aus dem Salpetersäurechinol (II.). Gelbe, an der Luft verwitternde Nadeln aus Bzl.-Bsn. F. 135—136°, ll. in Ä., Bzl., l. in Bsn., A., Eg., in Alkali unter Zers. *Acetylverb.*, durch Erhitzen der vorigen Verb. mit Acetylchlorid auf 100°. Gelbliche Blättchen, F. 110°. *Anilid* (VI.), Blättchen, F. 160—161°.

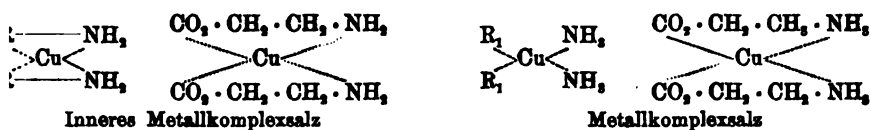
2,3,6-Tribrom-5-nitro-o-kresol (V.), durch Eintragen des Chinol mit $\frac{1}{4}$ Vol. 10%ig. NaOH versetzten A., solange es sich löst, Verdünnen mit W. u. Ansäuern. Derbe, weiße Nadeln, F. 177° unter Rötung und Gasentw.; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Bsn. Die Alkalisalze sind rot; Reduktion führt zum Tribromamino-o-kresol, Oxydation mit FeCl₃ zum Tribrom-p-toluchinon. — *Salpetersäure-tetrabrom-o-methylchinol* (II.), aus Tetrabrom-o-kresol durch mehrtägige Einw. von konz. HNO₃ (D. 1,46—1,48). Farblose Krystalle aus Bzl.-Bsn., F. 99° unter Entw. von roten Dämpfen. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln rasch zers. unter B. von Chinol. — *Salpetersäurespaltungsprod.*, C₇H₄Br₄N₂O₆, aus der vorigen Verb. mit Soda oder aus Tetrabrom-o-kresol mit Eg. und konz. HNO₃. Weiße Nadeln, F. 139° unter Entw. brauner Dämpfe; ll. in Aceton, l. in Bzl., Eg. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln allmählich zers.; mit Alkali braust es auf unter B. stark riechender Verb., mit Anilin tritt nach kurzer Zeit Verpuffung ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 679—86. 23/2. [13/2.] Marburg. Chem. Inst.) MEISENER.

Luigi Mascarelli, *Verhalten von Benzaldehyd bei Gegenwart von Jodbenzol unter der Einwirkung des Lichts*. Vorläufige Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 36. II. 670—74. — C. 1907. I. 33.) ROTH-Cöthen.

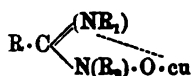
Gino Abati und Paolo Gallo, *Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Phenylaminsäuren*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 815—23. — C. 1907. I. 246.) ROTH-Cöthen.

H. Ley u. P. Kraft, *Über anomale Metallsalze der Oxyamidine und verwandten Verbindungen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze*. Die Oxyamidine bilden nach früherer Unters. Metallsalze von auffälligen Eigenschaften (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 18; C. 1903. I. 510). Diesen schließen sich die folgenden Verbb. an: Azohydroxyamide, $N \begin{smallmatrix} \text{NR}_1 \\ \text{N(OH)R}_2 \end{smallmatrix}$, Oxyamidoxime, $R \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N(OH)R}_2 \end{smallmatrix}$, Oxyguanidine, $R_1R_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NR}_1 \\ \text{N(OH)R}_2 \end{smallmatrix}$, mit der gleichen Gruppierung $X \begin{smallmatrix} \text{NR}_1 \\ \text{N(OH)R}_2 \end{smallmatrix}$. Die Metallverb. haben die Form normaler Salze und fallen durch abnorme Salze auf (Cu braun bis rotbraun, Ni durchweg gelb). Die Dissoziation ist äußerst gering. Die Molekulargröße ist einfach. Beim Oxyamidin bleibt die basische Natur bestehen.

Die Metallverb. sind als innere Metallkomplexsalze aufzufassen. BRUN und FORNARA, SCHIFF u. LEY haben sich mit der Unters. der Salze beschäftigt, und letzterer stellte fest, daß eine n. Cu-O-Verb. vorhanden sein muß. Mit einer Annahme im Sinne WERNERS Theorie kommt ein Parallelismus zwischen undissoziierten Metallammoniak und den Metallsalzen von Aminosäuren nach folgender Formulierung zustande:



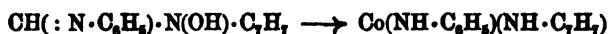
Die Ähnlichkeit dieser beiden Reihen kommt durch die Übereinstimmung in der Farbe der *Legg.* zum Ausdruck. Auch bei den oben erwähnten Acylhydroxylminmetallsalzen dürften sich im Sinne vorstehender Formulierung neben Hauptvalenzen noch Nebenvalenzen betätigen, z. B. nach nebenstehendem Schema. Für



die Erzeugung der abnormen Färbung scheint die Art der direkten Bindung des Metalls (durch Hauptvalenzen) ausschlaggebend zu sein. Bei Acylhydroxylaminsalzen scheint der Eintritt des Metalls in die einfach gebundene Gruppe

NH·OH die Änderung der Lichtabsorption zu verursachen. Den Oxyamidinsalzen schließen sich Biguanid und ähnliche Imidmetallverbb. an.

Experimentelles. *1-Phenyl-3-benzoyloxyformamidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Darst. durch Einw. von β -Benzylhydroxylamin auf Äthylisoformanilid. Farblose, bei 165° unter pers. schmelzende rhombische, in A. l., in k. Lg. wl. Tafeln. Das beständige *Thlorhydrat* ist in A. l., in W. wl., F. $185\text{--}187^\circ$. — *Cu-Salz*, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3)_2\text{Cu}$, aus der Base u. Cu-Acetat in alkoh. *Legg.* Rotbraune, in A. wl., in Chlf. ll. Schuppen. Das Chlorhydrat, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HCl}$, bildet eine mkr. gelbe, an der Luft sich unklar färbende M. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3)_2\text{Ni}$, hellgelbe, metallglänzende, in A. wl. Blättchen. — *Mn-Acetat* gibt mit der alkoh. *Legg.* der Base olivgrüne, *Co-Acetat* eine rotbraune *Legg.*, aus der sich dunkelamethystfarbige Krystalle abscheiden. Zur Inlagerung des Oxyamidins in den isomeren Harnstoff:



wurde jener mit ca. der sehnfachen Menge Essigsäureanhydrid erwärmt und die *Legg.* nach eintägigem Stehen mit verd. Na_2CO_3 -*Legg.* neutralisiert. Der Nd. wurde mit Ä. aufgenommen u. aus A. in langen, farblosen Nadeln vom F. 170° erhalten.

Benzoylpiperidocim, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$. B. aus Benzoyloximsäurechlorid und Piperidin in absolut äth. *Legg.* Lange, in verd. HCl l. Nadeln aus verd. A. mit F. $136\text{--}137^\circ$. Die alkoh. *Legg.* färbt sich mit FeCl_3 dunkelrotbraun, mit Cu-Acetat grün (mit wss. Cu-Acetatlg. dunkelolivgrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 697—704. 23/2. [1/2.] Leipz. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

H. Ley u. F. Werner, Über abnorm farbige, komplexe Metallsalze der Säureimide. Unter bestimmten Bedingungen entstehen durch Einw. von Cu-Acetat auf die Alkalisalze der Säureimide alkalihaltige Verbb., denen die Zus. $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{NR})_2$ zukommt (Me = Alkalimetall), u. die als Komplexsalze von roter bis violetter Farbe sind. Außer beim Camphersäureimid wurden solche Verbb. beim Phthalimid, Dimethylmaleinsäureimid und andeutungsweise beim Succinimid aufgefunden. Eine abnorme Lichtabsorption findet bei Metallverbb. des Cu-Succinimids erst statt, wenn das Metall gleichzeitig seine Nebenvalenzen betätigt (vgl. voranstehendes Ref.). Metalltickstoffbindung an sich bedingt abnorme Lichtabsorption nicht. Die Änderung der Lichtabsorption beim Übergang eines einfachen Salzes in ein Komplexsalz hängt vermutlich mit der Volumenvergrößerung zusammen.

1. *Normales Camphersäureimidkupfer*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. B. aus Imid in NaOH-Lauge gel., versetzt mit einer wss. *Legg.* von Cu-Acetat, blaues, beim Erwärmen mit W. CuO abscheidendes Salz. — 2. *Komplexes Camphersäureimidkupfer-salzium* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2180; C. 1906. II. 419) rotviolett, an der Luft seine Farbe verlierendes Salz. — 3. *Normales Phthalimidkupfer*, $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$,

hellblaue, in W. fast unl. mkr. Blättchen. — 4. *Komplexes Phthalimidkupferkalium*. $(C_8H_4O_2N)_2CuK_2 \cdot 4H_2O$, aus Phthalimidkalium u. Cu-Acetat, rotvioletter Nd. — Die komplexe Cu-Na-Verb. des *Dimethylmaleinsäureimids* bildet dunkelviolettröte Krystalle, die n. Cu-Verb. ist himmelblau. Beide lösen sich in A. mit gelbbrauner Farbe. — Die rotviolette Färbung der *Cyanursäure* in alkal. Lsg. mit Cu-Salzen dürfte wie die Biuretrk. auf B. analoger komplexer Salze beruhen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 705—7. 23/2. [1/2.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSKE.

G. Abati und L. de Bernardinis, *Über die Hydrophthalsäuren. I. Mitteilung. Zwei neue Hydrophthalsäureanhydride*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 824—34. — C. 1906. I. 1318.) ROTH-Cöthen.

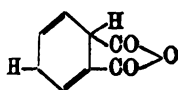
Gino Abati, *Über die Hydrophthalsäuren. II. Mitteilung. Die Affinitätskonstante der zwei neuen Anhydride*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 834—37. — C. 1906. II. 876.) ROTH-Cöthen.

Gino Abati und Andrea Contaldi, *Über die Hydrophthalsäuren. III. Mitteilung. Die Umwandlung des neuen Dihydrophthalsäureanhydrids durch Wärme. Eigenschaften der p-Methoxyphenylhydrophthalsäureimide*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 838—48. — C. 1906. II. 876.) ROTH-Cöthen.

Gino Abati, *Einfluß der Stellung der Äthylenbindung auf die Elektroaffinität und auf die Eigenschaften ungesättigter alicyclischer Säuren* (vgl. Vf. und DE BERNARDINIS, Rend. della R. Accad. delle Sci. fis. e mat. di Napoli 1905; C. 1906. I. 1318, sowie ABATI, C. 1906. II. 876). Vf. hat die elektrische Leitfähigkeit von $\Delta_{1,2}$ -Dihydrophthalsäure- und von *cis*- Δ_2 -Tetrahydrophthalsäureanhydriden bestimmt und K zu 0,0798, bezw. 0,0581 bei höheren Konzentrationen gefunden. Aus einem Vergleich der Konstanten von α - und β -Naphthoesäuren, Benzoesäure und Phthalsäure mit ihren Hydrierungsprodd. geht hervor, daß, abgesehen von dem starken negativen Charakter des aromatischen Kernes, die Ggw. der Doppelbindung und ihre Stellung von bedeutendem Einfluß auf die Energie der S. ist. So erhöhen die Stellungen $\alpha\alpha$ und $\beta\gamma$ den Zahlenwert der elektrischen Leitfähigkeit, während die Stellungen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ die fast unveränderten Werte der entsprechenden gesättigten Säuren geben. Vf. wendet sich gegen Erklärungen, die FICHTER und PFISTER (LIEBIGS Ann. 334. 201; C. 1904. II. 883) derartigen Regelmäßigkeiten in der Energie der Säuren auf Grund der THIELESchen Theorie zu geben versuchen, und gegen Aufstellung von Konstitutionsformeln auf Grund von einzelnen Rkk., wie es PERKIN JUN. und PICKLES (Journ. Chem. Soc. London 87. 293; C. 1905. I. 1320) bei den Tetrahydroisophthalsäuren gemacht haben. (Gaz. chim. ital. 36. II. 848—55; Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Sci. fis. e mat. di Napoli 1906. Juli [9/6.*] 1906. Neapel. Chem.-Pharm. Univ.-Inst. 788.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Gino Abati, *Über die Hydrophthalsäure. Die $\Delta^{1,2}$ -Dihydrophthalsäure. Erörterung über ihre Konstitution und über die der $\Delta^{1,2}$ -Säure* (vgl. vorst. Ref.). Vf. beschreibt zunächst die Darst. des $\Delta^{1,2}$ -Anhydrids aus 3,5 g $\Delta^{1,2}$ -Anhydrid, F. 59 bis 60°, durch etwa 2-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr bei 210—230°. Das neue Anhydrid, aus Bal. und Benzol weiße Schuppen, F. 73—74°, ist weit flüchtiger als alle anderen Hydrophthalsäureanhydride u. besitzt einen charakteristischen Geruch. Die Krystalle des aus Bal. umkrystallisierten Anhydrids schm., rasch getrocknet, bei 120° u. enthalten anscheinend $\frac{1}{2}C_6H_6$. K des Anhydrids 0,0644. Mit Bromdämpfen liefert das Anhydrid eine Verb. $C_8H_6Br_4(COOH)_2$, F. 197—198° unter Zers., unl. in Bal., geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in der Wärme in Δ^1 -Tetrahydro-

phthalsäure über, während es bei Behandlung mit 10%ig. sd. NaOH unverändert bleibt, demnach nicht das labile Verhalten ungesättigter β,γ -SS. zeigt. Überhaupt spricht der ganze Charakter der S. für die vom Vf. angenommene nebenstehende Formel, doch muß bezüglich der Erörterung der Konstitution des Δ^{14} . und Δ^{15} -Anhydrids auf die früheren Ref. u. das Original verwiesen werden. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Sci. fis. e mat. di Napoli. Dez. [17/11.] 1906. Neapel. Chem.-pharm. Univ.-Inst. 8 SS.; Sep. v. Vf.) ROTH-Cöthen.



Gino Abati und Salvatore Minerva, *Über die Hydrophthalsäure*. V. Mitteilung. *Die Reduktion der Phthalsäure mit Natriumamalgam*. Vff. haben in der früher angegebenen Weise (vgl. vorst. Ref.) Hydrophthalsäure isoliert u. stellen in der folgenden Übersicht die Haupteigenschaften dieser SS. und ihrer Anhydride zusammen:

Bezeichnung	F. Säure	F. Anhydrid	Bemerkungen
Δ^{15}	—	59°	—
Δ^{14}	153°	134—135°	—
Δ^{14}	180°	103°	{ Entfärbt Lackmus, geht mit w. Acetanhydrid in das Anhydrid Δ^{14} über.
Δ^{15}	215°	82°	{ Anhydrid färbt die alkal. Lsg. gelb; entfärbt Lackmustinktur.
α - Δ^{15}	174°	100°	—
β	215°	78°	{ Verwandelt sich beim Erhitzen bei 225° in das Anhydrid Δ^1 , F. 71—74°.
uns- Δ^4	218°	140°	{ Bei gewöhnlicher Temperatur in Acetylchlorid unl.

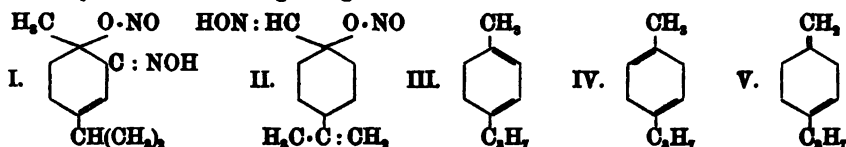
Experimenteller Teil. Reduktion der Phthalsäure. Dieselbe wurde von BAEYER (LIEBIGS Ann. 258. 199) mit Phthalsäureanhydrid unter Anwendung von 3%ig. Natriumamalgam ausgeführt, die rohen Hydrophthalsäuren mit Acetylchlorid behandelt, wobei *trans*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure ungel. blieb neben *cis*- Δ^{15} -Säure. Bezüglich der weiteren Verarbeitung der Reaktionsprodd. mit Acetanhydrid, Lsg. etc. u. Behandlung der K-Salze mit Bleiacetat u. H_2S etc. u. der dabei erhaltenen SS. und Anhydride sei auf das Original und die obige Zusammenstellung verwiesen. Die Δ^{14} -Säure war bisher nicht nachgewiesen, ferner wurde auch zum ersten Male die B. der *cis*- Δ^{15} -Säure unter den Reduktionsprodd. der Phthalsäure festgestellt, dagegen konnten die Δ^{14} . und Δ^{15} -Dihydro-, Δ^1 . und Δ^4 -cis-Tetrahydro- sowie die beiden Hexahydrophthalsäuren bisher nicht von den Vffn. aufgefunden werden, was zum Teil mit ihrer leichten Umwandlungsfähigkeit zusammenhängt. Vff. beschreiben noch einige bisher nicht beobachtete Krystalle von *Phthalsäureanhydrid*, F. 128°, dünne Täfelchen nach {010}, begrenzt von {011} (ZAMBONINI). Zur Charakterisierung wurden die Anhydride teilweise noch in die entsprechenden Imide mittels *p*-Anisidin (vgl. frühere Ref.) überführt. Bei der Fällung der ersten Hydrophthalsäuren mit H_2SO_4 bildet sich O_4 , das schließlich zur Abscheidung der darin mitgefällten Hydrophthalsäuren, nehmend hauptsächlich Δ^{15} -*cis*-Dihydrophthalsäure, mit A. extrahiert, mit Acetylchlorid etc. behandelt wurde. (Estr. aus Rend. delle Sci. fis. e mat. di Napoli. 26 Seiten. Dez. [Nov.] 1906. Neapel. Chem.-pharm. Univ.-Inst.; Sep. v. Vffn.) ROTH-Cöthen.

O. Wallach, *Über Terpinen*. I. Über halogen- u. hydroxylhaltige Verbindungen der Terpinenreihe. Vor kurzem hat Vf. bezüglich des *Terpinen* eine Reihe neuer Tatsachen mitgeteilt (S. 180), die er nunmehr in einigen Punkten ergänzt. Um die Eigenart der Terpinenhalogenverbb. zur Evidenz zu beweisen, war es unerlässlich, das dem Dichlorhydrat entsprechende Glykol, das Terpin, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, darzustellen; das war, wie früher schon mitgeteilt, auch gelungen. Neben dem Terpin u. Terpeneol der Terpinreihe war aber auch die B. von γ -Terpineol, sowie von etwas cis- und trans-Terpin beobachtet worden; das Auftreten des γ -Terpineols ist ungeswungen zu deuten, und das der bekannten Terpene läßt sich durch die Annahme einer Wasseraddition an diesen Alkohol erklären. Es ist nun aber auch experimentell festgestellt worden, daß γ -Terpineol nicht nur beim Schütteln mit SS. besonders leicht ein Gemisch von cis- und trans-Terpin gibt, sondern daß dieselben Verbb., wiewohl langsamer, entstehen, wenn γ -Terpineol mit verd. KOH geschüttelt wird. Ferner ist es Vf. gelungen, das Terpinen-Terpin auf andere Weise in so reichlicher Menge zu gewinnen, daß diese Verb. jetzt, entgegen der früher geäußerten Ansicht, als besonders geeignet erscheint für diagnostische Zwecke; die Darst. erfolgt durch Schütteln der synthetisch darstellbaren oder natürlich vorkommenden Terpinen-Terpinole (zum Unterschiede von dem bekannten Terpeneolen nennt Vf. die vom Terpinen-Terpin sich ableitenden Alkohole $C_{10}H_{16}O$ Terpinenole), des Sabinens und auch des Thujens mit verd. H_2SO_4 . Das ganz reine *Terpinen-Terpin* ist geruchlos und optisch inaktiv, es hat den F. $137-138^\circ$ und Kp. 250° (unkorr.) unter spurenweiser Zers.; vorsichtig erhitzt, sublimiert es in Blättchen, und in dieser Form erhält man es auch aus Lösungsmitteln, wie sd. W. oder verd. Methylalkohol. Bei Einw. von Eg.-HCl entsteht glatt Terpinendihydrochlorid, u. Erwärmen mit wss. SS. (schon verd. Oxalsäurelag.) liefert ein Gemenge von KW-stoff u. ungesättigtem Alkohol. — Vf. behält sich die weitere Bearbeitung des Terpins und Terpinenols der Terpinenreihe vor.

II. Über die Konstitution des Terpinennitrosits und des Terpinens. Im Anschluß an die Beobachtung von AMENOMIYA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2730; C. 1905. II. 1489), daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Zinkstaub und A. etwas Carvenonoxim entsteht, teilt Vf. jetzt mit, daß das seiner Zeit (LIEBIGS Ann. 313. 361; C. 1901. I. 181) bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Na und A. direkt erhaltene Keton *Carvenon* und die gleichseitig entstehende Base *Tetrahydrocarvacrylamin* gewesen seien. Reichlichere Mengen Carvenon entstehen, wenn man Terpinennitrosit nicht in alkoh. Lag., sondern in Eg.-Lag. erst bei 0° und dann bei Wasserbadtemperatur reduziert, oder wenn man anstatt des Nitrosits das aus ihm durch Einw. von alkob. Alkali entstehende, bei 163° schmelz. Prod. verwendet. Noch bessere (über 60%, der theoret.) Ausbeute an Carvenon erhält man, wenn man den bei der Reduktion störenden Einfluß der O-NO-Gruppe eliminiert u. Terpinennitrolpiperidid unter den angegebenen Bedingungen reduziert; merkwürdigerweise zeigten sich bei dem aus so gewonnenem Keton dargestellten Oxim Abweichungen im F., die noch nicht erklärt sind, die aber darauf hinweisen, daß das Oxim nicht die für die Identifizierung des Carvenons geeignetste Verb. ist. Die B. des Carvenons erfolgt unter Austritt von Piperidin u. intermediärer B. von Carvenonoxim, das bei der Rk. hydrolytisch gespalten wird. Nach diesen Beobachtungen sollte man meinen, durch Erhitzen eines Nitrolaminsalzes unter Abspaltung von Amin zu einem Ketoxim, $C_{10}H_{14} : NOH$ (event. Isocarvoxim), gelangen zu können; die Rk. verläuft tatsächlich aber anders, denn bei der trocknen Dest. des salzsauren Nitrolpiperidids entsteht reichlich Carvacrylamin. Dieselbe Base erhält man übrigens durch trockne Dest. des Carvenonoximchlorhydrats.

Auf Grund der nunmehr bekannten Tatsachen kann man sagen, daß das Terpinennitrosit wie eine Verb. der Formel I. reagiert; trotz vorliegender Molekular-

gewichtsbestzt. kann aber das kryst. Nitrosit seinem Verhalten nach keine monomolekulare Verb. sein. Völlig widerlegt ist aber die Zulässigkeit der Formel II., die SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 714; C. 1901. I. 942) nach seinen Verss. über Terpinennitrosit anfangs aufgestellt hat.

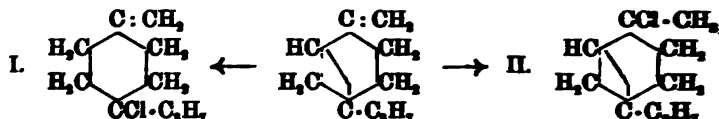


Im Anschluß daran erörtert Vf. dann noch die neulich (a. a. O.) schon von ihm als für Terpinen in Betracht kommend bezeichneten Formeln III., IV. und V.; besonders wichtig ist es, die Zulässigkeit der letzten Formel, die vorläufig hauptsächlich durch den Umstand gestützt wird, daß Sabinen, Thujen und namentlich auch γ -Terpineol durch HCl in das bei 52° schm. Dichlorhydrat übergeführt werden, noch eingehender zu prüfen und zu begründen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 575 bis 584. 9/2. [29/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Über Sabinen und dessen Beziehungen zum Terpinen*. I. Über die Molekularrefraktion des Sabinens. Gelegentlich der Erörterung der Eigenschaften des Sabinens (LIEBIGS Ann. 350. 163; C. 1907. I. 163) hatte Vf., wie schon früher bei Besprechung der synthetisch gewonnenen Methen-KW-stoffe (LIEBIGS Ann. 347. 319; C. 1906. II. 599) auf die abnorm hohe Mol.-Refraktion des Sabinens aufmerksam gemacht u. dabei ein Versehen SEMMLERS in Bezug auf den bei der Berechnung der Mol.-Refraktion des Sabinens zugrunde gelegten numerischen Wert der Mol.-Refraktion eines KW-stoffs $C_{10}H_{16}$ mit einer Doppelbindung berichtet. Gegenüber der daraufhin von SEMMLER abgegebenen Erklärung, daß der von ihm gefundene Refraktionswert durch Hinzuziehung eines gewissen Inkrementes (0,5–0,7 Einheiten) für den im Sabinen vorhandenen Dreiring erhalten werde, weist Vf. darauf hin, daß es mit dieser Erhöhung des für $C_{10}H_{16}$ berechneten Wertes nicht abgetan ist, daß die Mol.-Refraktion des Sabinens auch diesen erhöhten Wert übersteigt, so daß zur Erklärung dieser Tatsache wahrscheinlich das Vorhandensein der semicyclisch gebundenen Methylengruppe heranzuziehen ist.

II. Über das Verhalten des Sabinens gegen Chlorwasserstoff. Gegenüber den Auslassungen SEMMLERS (S. 567) stellt Vf. fest, daß genau das gleiche feste Dichlorhydrat vom F. 52° (der übrigens, besonders bei etwas raschem Erhitzen, auch einmal etwas höher, bei 53–54°, gefunden werden kann) entsteht, wenn man Sabinen in essigsaurer oder in feuchter äth. Lsg. mit HCl behandelt, u. daß sich dies Chlorhydrat überhaupt nicht bildet, wenn man wirklich absoluten Äther verwendet u. während des Verss. sorgfältig auf Abschluß gegen Feuchtigkeit bedacht ist. Sabinen verhält sich ganz analog wie Limonen: in absolut trocknen Lösungsmitteln, wie z. B. CS_2 , nimmt es nur 1 Mol. HCl auf, bei Ggw. von Feuchtigkeit dagegen 2 Mol. Das bei Verwendung von CS_2 als Lösungsmittel erhaltene Monochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$, Kp_{15} , 87–92°, D_{20}^{20} 0,962, n_D^{20} 1,4824, scheidet bei starker Abkühlung keine Krystalle ab und wird selbst in einem Gemisch von festem CO_2 und Ä. nicht fest; es gibt im Gegensatz zum isomeren Limonenmonochlorhydrat kein schwer l. Nitrosat, wohl aber in geringer Menge ein Nitrosochlorid, das sich mit Basen zu Nitrolaminen umsetzen läßt. Beim Schütteln mit verd. wss. KOH tauscht es sein Chlor viel schwerer aus als Limonenmonochlorhydrat; beim Behandeln mit HCl unter Abkühlung liefert das in Eg. gel. Monochlorhydrat in vortrefflicher Ausbeute das bei 52° schm. Dichlorhydrat.

Die B. eines Monochlorhydrats aus Sabinen kann sich, wenn man die SEMMLERsche Sabinenformel zugrunde legt und die Möglichkeit der Fünfringbildung unberücksichtigt läßt, in zweierlei Weise vollziehen:



Das durch Addition von HCl an die semicyclische Doppelbindung entstehende Chlorid II ist gesättigt, das wirklich sich bildende Monochlorhydrat ist aber ungesättigt; falls also das Chloratom an die angegebene Stelle getreten sein sollte, müßte sich die intracyclische Bindung in eine schwer auflöfliche Doppelbindung umgewandelt haben, und daraus würde folgen, daß die semicyclische Bindung leichter addiert, als die neu entstandene Doppelbindung. Viel wahrscheinlicher ist es aber, daß sich (wenigstens intermediär) durch Sprengung des Dreiringes ein Chlorid der Formel I bildet. Verglichen mit dem die Doppelbindung im Kern enthaltenden Limonenmonochlorhydrat addiert das Sabinenmonochlorhydrat — von dem es allerdings noch nicht feststeht, daß es eine semicyclische Doppelbindung enthält — gleich leicht ein zweites Mol. HCl; sollte dabei Bindungsverschiebung stattfinden, so könnte das, falls das Cl-Atom an der in I. angegebenen Stelle steht, nur infolge eines intermediären Additionsvorganges an der semicyclischen Bindung erfolgen, und daraus wäre zu schließen, daß die semicyclische Bindung sehr leicht addiert.

Der von SEMMLER aufgestellte Satz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 719), daß die doppelte Bindung der „Pseudo-Form“ (mit semicyclischer Bindung) sehr viel schwerer Halogenwasserstoff addiert, als die der „Ortho-Form“, trifft, worauf Vf. früher schon hingewiesen hat (S. 163), nicht zu, auch dann nicht, wenn die Additionsfähigkeit des Sabinens mit der des Limonens verglichen wird.

III. Über das Verhalten des Sabinens gegen Schwefelsäure. Vf. weist den Anspruch SEMMLERS, daß er (S.) die Umwandlung von Sabinen in Terpinen schon vor WALLACHS Veröffentlichung (LIEBIGS Ann. 350. 165) gezeigt habe, zurück und tritt der von SEMMLER ausgesprochenen Meinung, daß Vf. den Gang der Invertierung nicht erkannt und die entstehenden Zwischenprodd. nicht beobachtet habe, entgegen. Läßt man Schwefelsäure, ohne jeden Zusatz, u. ohne zu kochen, auf Sabinen einwirken, so entstehen als primäre Reaktionsprodd. das schon beschriebene *Terpin* C₁₀H₁₆(OH)₂, F. 137°, und ein *Alkohol* C₁₀H₁₆O, ein Terpinenol; dagegen erhält man keine Spur der gewöhnlichen Terpene, zum Beweise dafür, daß Sabinen wenig Neigung hat, in Berührung mit SS. in Verb. der Limonenreihe überzugehen. Dieses Terpinenol, Kp. 209—212°, D₄²⁰ 0,9265, α_D²⁰ = +1,4785, α_D = +25° 4', gibt mit Eg.-HCl das bei 52° schm. Dihydrochlorid und mit H₂SO₄ das inaktive Terpin, F. 137°; durch KMnO₄ wird es zu einem *Glycerin*, F. 114—115° (nach dem Sublimieren liegt der F. etwa 10° höher), [α]_D = +21,21° (in A.; p = 10,84) oxydiert, das bei weiterer Oxydation leicht in eine bei 200° schm. S. und dann weiter in ein Lacton übergeht. Letztere Verb. sind vollständig identisch mit den aus dem Terpinenol des Majoranöls unter gleichen Bedingungen erhaltenen Prodd.; danach steht also fest, daß der aus Sabinen durch Einw. von H₂SO₄ erhaltene Alkohol C₁₀H₁₆O physikalisch und chemisch identisch ist mit dem im Cardamomen- und Majoranöl enthaltenen, und zwar ist er die optisch-aktive Modifikation zu dem inaktiven Terpinenol, das man beim Schütteln von Terpinendichlorhydrat mit KOH erhält. Chemisch identisch mit ihm ist wohl jedenfalls der optisch weniger stark aktive Alkohol, den SEMMLER über das bei der Einw. von

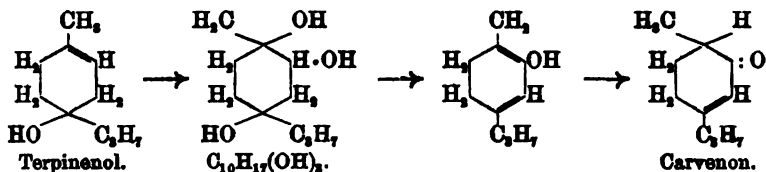
meisensäure auf Sabinen entstehende Formiat (S. 567) erhalten u. durch das bei -52° schm. Dihydrochlorid charakterisiert hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 35—95. 9/2. [29/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach u. F. Bödecker, *Über das Terpinenol des Majoranöls*. Der im Majoranöl vorkommende Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. S. 164), der früher als α -Terpineol angesehen und von SEMMLER kürzlich ganz willkürlich Origanol genannt worden ist (S. 567), ist identisch mit dem früher ebenfalls als Terpeneol bezeichneten Alkohol aus Cardamomenöl (vgl. S. 163); er ist ferner identisch mit dem jetzt als *terpinenol* bezeichneten Terpeneol aus Terpinendichlorhydrat u. dem Alkohol, der beim Schütteln von Sabinen mit H_2SO_4 entsteht. Die chemische Identität dieser Terpeneole verschiedenen Ursprungs ergibt sich daraus, daß sie alle mit Halogenwasserstoffsäuren Terpinenhalogenhydrate, mit verd. H_2SO_4 Terpin vom F. 137° u. schließlich mit Oxydationsmitteln die gleichen Oxydationsprod. liefern.

Wird die terpinenolhaltige Fraktion des Majoranöls mit $KMnO_4$ oxydiert, so tritt eben dem *Glycerin*, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, ein noch nicht näher untersuchtes *Keton* auf, dessen Semicarbazon bei $145-146^{\circ}$ schm.; das Glycerin, das übrigens schwerer l. ist in Chlf. als das Trioxyterpan aus α -Terpineol, liefert bei weiterer Oxydation eine in k. W. zwl. *Säure*, $C_{10}H_{16}O_8$, die in zwei, wahrscheinlich stereoisomeren, Modifikationen, F. $205-206^{\circ}$, resp. $188-189^{\circ}$, auftritt. Diese gehen beim trocknen Erhitzen für sich oder in *Lsg.* unter dem Einflusse geeigneter Reagenzien glatt in mit Wasserdampf leicht flüchtige, krystallisierte *Lactone*, $C_{10}H_{14}O_6$, über, von denen das der niedriger schm. S. entsprechende bei $72-73^{\circ}$, das andere bei $63-64^{\circ}$ schm. Da das letztere fast den gleichen F. aufweist, wie das aus dem Trioxyterpan des α -Terpineols erhaltliche Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_8$, so ist der auf dieses Oxydationsprod. basierte Nachweis von α -Terpineol im Majoranöl (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4422; C. 1907. I. 567) vorläufig mit Vorsicht aufzunehmen.

Schüttelt man die das Terpinenol enthaltende Fraktion des Majoranöls mit E_2SO_4 , so entstehen gewöhnliches *cis-Terpinhydrat* und *Terpin-Terpin*, F. 137° ; das Auftreten der ersten Verb. läßt zwar vermuten, daß im Majoranöl noch ein der gewöhnlichen Terpeneole enthalten ist, Vf. hält es aber für möglich, daß es seine B. einer sekundären Rk. verdankt.

Das Glycerin aus dem Terpinenol liefert bei der Dest. mit HCl *Carvenon*; dieser Vorgang läßt sich zwar durch folgende Formeln darstellen:



indessen sind mit dieser Auffassung vorläufig noch nicht diejenigen Resultate vereinbar, welche bei weiterer Oxydation des Glycerins erhalten worden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 596—600. 9/2. [29/1.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

HELLE.

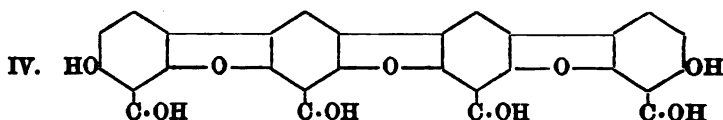
O. Wallach, *Über den Siedepunkt und die Natur des Dipentens*. Nach eingehender Darlegung der Tatsache, warum der Kp. des *Dipentens* immer höher beobachtet worden ist, als man ihn für Limonen zu erwarten hat, gibt Vf. die Resultate an, die er bei erneuter Unters. des Dipentens aus Dipentendichlorhydrat erhalten hat. Von dem auf diesem Wege dargestellten KW-stoff hat Vf. nie angegeben, daß er ohne weiteres ein einheitliches, reines Präparat sei (vgl. dazu LIEBIG'S Ann. 245.

196. 197); bei seiner Darst. sind Abweichungen von der Vorschrift zu vermeiden. Man erwärmt je 10 g (keinenfalls größere Mengen) umkristallisiertes, reines Dipentendichlorhydrat mit 20 g Anilin über kleiner Flamme bis zum Eintritt der Rk. und dann höchstens noch 2—3 Minuten lang, setzt dann auf je 20 g angewandeten Anilins 20 ccm Eg. zu und destilliert mit Wasserdampf; das Destillat schüttelt man mit Oxalsäurelsg. (nicht Schwefelsäure), treibt den KW-stoff ab und wiederholt das Verf., bis das Destillat anilinfrei ist. Dieses Rohdipenten, das nicht über CaCl₂ getrocknet werden darf, siedete in der Hauptmenge bei 178—180°; bei wiederholter Dest. über Na ließ sich ein unbedeutender, unter 177° übergehender Vorlauf absondern, dann folgte eine recht konstant sd. Fraktion 177—178°, der Rest sdt höher und wurde zunächst nicht berücksichtigt. Zum Vergleich wurde nun i-Limonen durch Mischen von d- und l-Limonen bereitet, es sdt konstant bei 175—176°; zwischen dem synthetischen Dipenten und dem i-Limonen ergab sich also eine Siedepunktdifferenz von 2°. Dann wurden Dipenten und i-Limonen unter genau gleichen Bedingungen bromiert; nach der dabei erhaltenen Ausbeute an Dipententetrabromid muß das bei 177—178° sd. Dipenten zu mindestens 85% aus i-Limonen bestehen. Die höher als das Dipenten sd. Anteile wurden, indessen mit negativem Erfolg, auf Terpinolen geprüft, und da auch keine der Fraktionen des Rohdipenten Terpinenrk. gab, so ist Vf. der Ansicht, daß in der Dipentenfraktion, Kp. 177—178°, eines der durch die bekannten Rkk. nachweisbaren anderen Terpene kaum in solcher Menge enthalten sein dürfte, daß durch dessen Ggw. der Kp. des i-Limonens so merklich beeinflußt werden könnte. Wahrscheinlicher ist es, daß die beobachtete Siedepunkterhöhung durch einen anderen KW-stoff (etwa Pseudolimonen?) bewirkt wird, der auch durch mehrfaches Fraktionieren so schwer vom Dipenten zu trennen ist, daß man beim Arbeiten im gewöhnlichen Maßstabe den Eindruck eines ziemlich konstant sd. Produkts erhält. Für die Praxis ist daraus jedenfalls zu folgern, daß man beim Aufsuchen von Dipenten in KW-stoffgemischen stets die etwas höher als Limonen sd. Fraktionen in Rücksicht zu ziehen hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 600—6. 9/2. [29/1.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

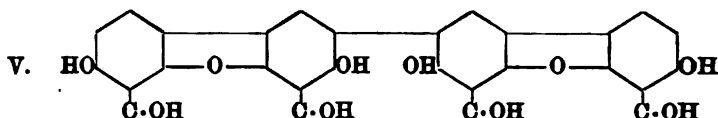
HELLE

Hans von Liebig, *Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin. II. Teil: Über Abkömmlinge des m-Tetra-2,6-dioxytritanols.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3051; C. 1903. II. 1009; Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 105; C. 1905. II. 1024.) Die Vereinigung von Benzil mit Resorcin in Ggw. von KOH oder K₂CO₃ liefert bei 130—140° eine Schmelze, die außer den Ausgangsmaterialien 10 Körper enthält. Durch sd. Eg. läßt sich aus dem Gemisch ein roter Farbstoff abscheiden, dessen Verhalten die Konstitution als 2_I-Acetoxy-m-tetra-2,6-dioxytritanol-6_I2_{II},6_{III}2_{IV}-diäther-7_{II}7_{III}-anhydrid = I. wahrscheinlich macht. Das merkwürdige Verhalten des Körpers, bzw. daraus hergestellter Verbb., bei Acetylierung etc., die B. von zum Teil sehr beständigen Verbb. mit Lösungsmitteln, von Oxoniumsalzen etc. veranlaßt den Vf. zu längeren Erörterungen über die Frage der Anlagerungswalenzen, der Farbe, der Fluorescenz, der Oxoniumsalze, auf die im Referat nicht eingegangen werden kann. Hervorgehoben sei nur der Versuch einer Erklärung der Farbe durch rhythmische Oszillation der C-Atome parallel gestellter Doppelbindungen, sowie die Annahme einer Aufspaltung der Sauerstoffbrücke bei der B. von Oxoniumsalzen (vgl. WILLSTÄTTER, PUMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3740; C. 1904. II. 1537). Nomenklatur: Bezüglich der „Tritan“-Bezeichnung vgl. l. c. Phenolätherbindungen werden als „Äther“, Ätherbindungen zwischen aliphatischen C-Atomen als „Anhydride“ bezeichnet. „o, m, p“ bedeutet eine direkte Phenylbindung in o- etc. Stellung, „Anhydro“ Wasserabspaltung zwischen den an den nummerierten C-Atomen sitzenden Gruppen.

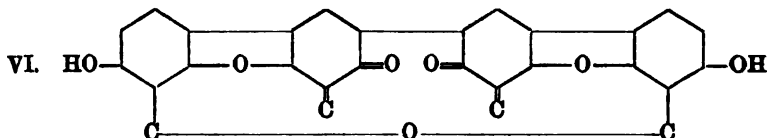
mindert sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 nicht. — Neben



dem Triäther IV. entsteht *m-Tetra-2,6-dioxytritanol-6,12_{II},6_{III},2_{IV}-diäther*, $C_{76}H_{54}O_{11}$, = V.; farblose Blättchen (aus A.), F. 151°; l. in Äther.

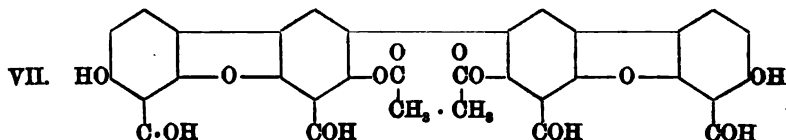


Beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoh. Suspension von E. U. oder Erhitzen von E. U. mit Eg. und etwas H_2SO_4 oder beim Erhitzen der Diacetylverb. aus E. U. und Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 entsteht *m-Tetra-2,6-dioxytritan-1,1_{IV}-on-11,11_{II}-ol,6_I,2_{II},6_{III},2_{IV}-diäther-7_{II},7_{III}-anhydrid* (roter Tritanonäther), $C_{76}H_{54}O_4$ = VI.; hexagonale, scharlachrote Blättchen (aus h. Bzl.) oder rote Nadeln (aus Chlf.).



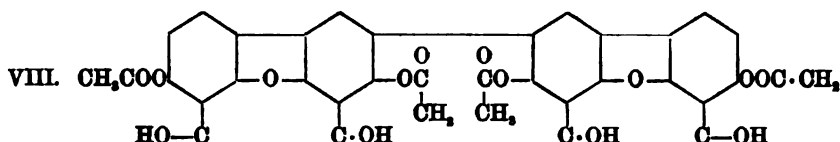
F. 274°; wl. in A. und Ä., all. in sd. Bzl., ll. in k. Chlf. mit grüner Fluorescenz. Verändert sich bei 300—320° nicht; gibt mit Mineralsäuren violette Oxoniumsalze. Mit braunem Tritanonäther liefert es Mischkrystalle aus Bzl. — Mit Zinkstaub und Eg. entsteht eine dem Reduktionsprod. des braunen Tritanonäthers ähnliche Verb. $C_{76}H_{54}O_7$; farblose Nadeln, F. 210—211°; die Lagg. fluorescieren schwach blau. — *m-Tetra-2,6-dioxytritan-1,1_{IV}-on-11,11_{II}-ol-6_I,2_{II},6_{III},2_{IV}-äther*, $C_{76}H_{56}O_4$, bleibt bei der Verseifung der Diacetylverb. α (a. u.) zurück; dunkelrotes Pulver, sintert gegen 160°, F. gegen 200°; ll. in k. Bzl. und Ä., unl. in Sodalg. und KOH; wird mit konz. HCl u. H_2SO_4 violett. — Durch 5-stünd. Erhitzen von E. U. mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht *E. U.-Sulfosäure*, $C_{76}H_{54}O_{10}(SO_3H)_4$; dunkelrote Blättchen, F. über 330°; zwl. in k. W. und k. A., wl. in Eg., swl. in Ä., Chlf., Essigester, Aceton, Bzl. Die rote, was. Lag. wird mit KOH dunkelrot u. schwach grün fluorescierend; mit $FeCl_3$ erfolgt Dunkelfärbung.

Acetylverbindungen. In dieser Reihe sind die Verhältnisse sehr kompliziert, da einerseits die Körper mit vielen Lösungsmitteln Verb. bilden, andererseits wahrscheinlich eine Anzahl Raumisomere existieren. E. U. liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 ein Gemisch der *Diacetylverb.* VII und

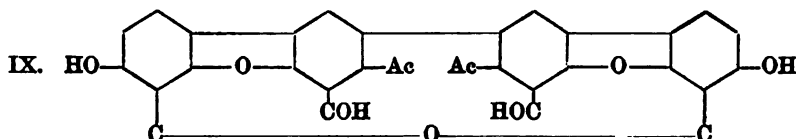


der *Tetraacetylverb.* VIII. Estere, $C_{80}H_{58}O_{12}$, bildet farblose Blättchen (aus Ä.); gibt mit k. Bzl. die Verb. $C_{80}H_{58}O_{12} + C_6H_6$, mkr., rechteckige Stäbchen, die mit sd. Bzl. in die Benzolverb. der β -Diacetylverb. des Anhydrids (a. u.) übergeht;

sintert gegen 130° , verliert das Bzl. bei $140\text{--}143^\circ$, erstarrt dann wieder, F. 205 bis 206° . — Mit Essigester entsteht die Verb. $C_{80}H_{88}O_{11} + C_4H_8O_2$; rechteckige

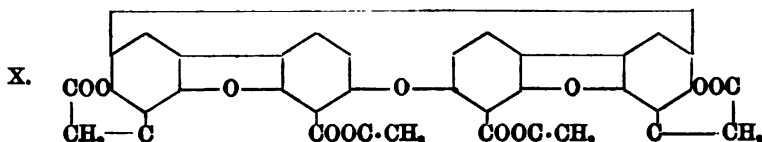


Blättchen, zers. sich über 140° unter Abspaltung von Essigester und W.; dann F. $205\text{--}206^\circ$. — Die durch Anhydrierung entstehende *Diacetylverb. des Diäthers-7,7,11,11-anhydrids*, $C_{80}H_{88}O_{11} = IX$, existiert in verschiedenen Formen, deren Iso-



merie wahrscheinlich auf der verschiedenen gegenseitigen Lagerung der Hydroxyle an den zwei mittleren Methankohlenstoffen und der Acetyle beruht. Die *Diacetylverb. α* entsteht aus der *Diacetylverb.* $C_{80}H_{88}O_{11}$ mit sd. Ä.; rhombische Blättchen, F. 150° u. $205\text{--}206^\circ$; gibt mit k. Bzl. oder Essigester die entsprechende Verb. der *Diacetylverb. des Diäthers* (s. o.), mit k. Aceton oder h. Bzl. die Aceton-, bezw. Benzolverb. der *Diacetylverb. β* . — *Diacetylverb. β* , F. 209° ; bei kurzem Erhitzen über den F. entsteht die *Diacetylverb. γ* . Verbb. mit Lösungsmitteln: $C_{80}H_{88}O_{11} + 3C_2H_2$, weiße, mkr., rechteckige Stäbchen oder Platten. Verliert auf dem Wasserbade 2 Mol. Bzl.; das 3. Mol. ist selbst durch mehrstündiges Erhitzen auf 120 bis 130° nur zum Teil abspaltbar. Die Acetonverb., $C_{80}H_{88}O_{11} + (CH_3)_2CO$, entsteht beim Kochen jeder der obigen Acetylverbb. mit Aceton; Rhomboeder, verliert das Aceton auf dem Wasserbade; bei raschem Erhitzen F. 140 u. 208° . — *Diacetylverb. γ* , schwach gelbliches Pulver, sintert gegen 120° , F. $120\text{--}130^\circ$. $C_{80}H_{88}O_{10} + C_2H_5OH$ aus der *Diacetylverb.* $C_{80}H_{88}O_{11}$ mit A., Nadelchen oder rhombische Blättchen, sintert gegen 180° , F. $180\text{--}182^\circ$. Essigesterverb., $C_{80}H_{88}O_{10} + C_2H_5O_2$, mkr., 12-seitige Doppelpyramiden, verliert den Essigester gegen 190° , F. $190\text{--}191^\circ$. $C_{80}H_{88}O_{11} + (CH_3)_2CO$, weiße, rhombische Nadelchen oder Blättchen, F. $180\text{--}190^\circ$. $C_{80}H_{88}O_{10} + CH_3OH$, hexagonale Blättchen, F. 210° . — Alle obigen *Diacetylverbb.* gehen bei längerem Erhitzen in den roten Tritanonäther über; die Legg., besonders in Aceton und Bzl., fluorescieren schwach blau. Wenig Eg. löst violett; Eg.- oder A.-Legg. geben mit konz. HCl oder H_2SO_4 die Oxoniumsalze des roten Tritanonäthers.

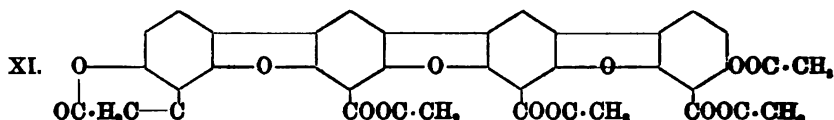
Durch Kochen der obigen *Diacetylverbb.*, des braunen oder des roten Tritanonäthers mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat entsteht die *7,7,11,11-Dianhydro-tetracetylverb. des m-Tetra-2,6-dioxytritanol-II,I-IV-IV,III-triäthers*, $C_{84}H_{88}O_{11} = X$; blauschwarzes Pulver, tiefblau l., besonders in Bzl.; F. gegen 200° . Nebenbei



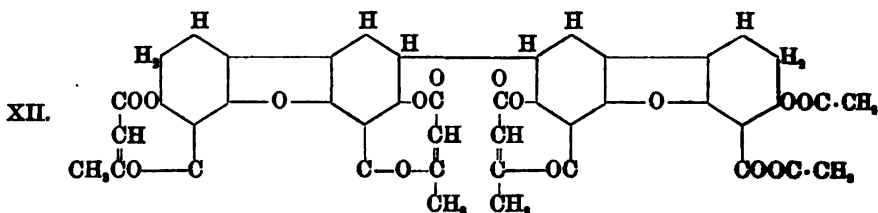
entsteht *m-Tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-ol-II,III-essigsäure*, $C_{80}H_{88}O_{11}$ (weiße Nadelchen, F. $222\text{--}224^\circ$), und die *Diacetylverb. δ* , $C_{80}H_{88}O_{11}$; Nadeln mit 2 Mol. A., F. ca. 180

bis 190°. — Durch Kochen der Diacetylverb. δ mit A. entsteht $7_{II}6_{II}, 7_{III}2_{III}$ -Di-anhydro-*m-tetra-2,6-dioxytritan-I, IV-ol-II, III-essigsäure-7_I7_{IV}-anhydrid*, $C_{38}H_{32}O_8$, farblos, enthält 2 Mol. A., F. 180–190°. — Tetraacetylverb. des Diäthers, $C_{44}H_{36}O_{14}$, weiße Warzen (aus A.-P.Ae.), sintert bei 115°, schm., wird wieder fest, 2. F. 190°. — $7_{I2}7_{IV}$ -Anhydrotetraacetylverb. des Diäthers, $C_{44}H_{36}O_{14}$, aus der Tetraacetylverb. $C_{44}H_{36}O_{14}$ mit A., gelblichweißes Pulver (aus Bessin oder A.), wird mit konz. HCl oder H_2SO_4 braunviolett.

Durch Kochen von E. U. mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Na-Acetat entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von Penta- und Hexaacetylverb.: $7_{I7}7_{IV}$ -Anhydropentaacetylverb. des Diäthers, $C_{58}H_{40}O_{18}$ = XI; gelbe



Blättchen, F. 247°; unl. in A. u. Aceton, sl. in h. Chlf.; die gelben Legg. fluorescieren grün. Unl. in wss. KOH, verändert sich mit konz. HCl nicht, wird mit konz. H_2SO_4 braunviolett. Fungiert als dreiwertige Oxoniumbase. — Pentaacetylverb. des Triäthers, $C_{58}H_{40}O_{18}$, braunes Pulver (aus A.-Ä.). — $7_{I7}7_{IV}$ -Anhydrolehexaacetylverb. des Diäthers, $C_{66}H_{44}O_{20}$, weiße Krystalle (aus A.) mit 1 Mol. A., sintert bei 115° unter Schäumen, entwickelt bei 160° nochmals Gas. Wird mit konz. HCl oder H_2SO_4 braunviolett. — Die Einführung der theoretisch höchst möglichen Zahl von Acetylgruppen in den Komplex des Diäthers gelingt unter gleichzeitiger H-Anlagerung durch Kochen von E. U. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Ggw. von Zinkstaub; es entsteht die $7_{I2}7_{IV}, 7_{II}2_{II}, 7_{III}2_{III}$ -Trianhydrooctaacetylverb. des Octohydrodiäthers, $C_{92}H_{72}O_{16}$ = XII.; farblose Krystalle (aus Bal.-A.), F. 174°:



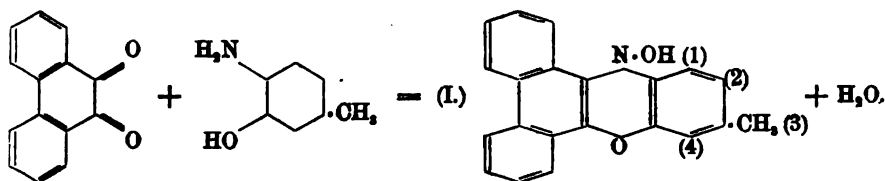
lagert sich mit A. teilweise in ein Isomeres von niedrigerem F. um. Konz. HC. oder H_2SO_4 bewirken keine Färbung.

Oxoniumsalze. Die Darst. erfolgt mit der betreffenden S. in A. Aus E. U.: $C_{78}H_{54}O_{10} + 2HCl + H_2O$: hellgelbe Nadeln (aus viel A.), verliert bei 200° die HCl. $C_{78}H_{54}O_{10} + 2H_2SO_4 + H_2O$: gelbe, mkr. Blättchen, F. gegen 280°. Das Phosphat bildet ein feines, gelbes Pulver. Pikrat: gelbe, mkr., rhombische Blättchen, sl. in Chlf. und Aceton, l. in A., swl. in Ä., fast unl. in KW-stoffen; F. 135 bis 140°. Acetylchloridverb.: gelbes, krystallin. Pulver, verliert auf dem Wasserbad das Acetylchlorid. Dimethylsulfatverb., $C_{78}H_{54}O_{10} + 2(CH_3)_2SO_4$, entsteht durch Erwärmen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad; braungelbes, krystallin. Pulver. — Aus dem Triäther (IV.): $C_{76}H_{52}O_9 + 3HCl$: braungelbe, grünlichblau schimmernde Nadeln. $C_{76}H_{52}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2SO_4$: rechteckige, rotgelbe, grünlichblau schimmernde Blättchen. $C_{76}H_{52}O_9 + 1\frac{1}{2}H_3PO_4$: braungelbe, krystallinische Körner. $C_{76}H_{52}O_9 + CH_3 \cdot COCl$: gelbes Krystallpulver. — Aus der Anhydropentaacetylverb. des Triäthers (XI): $C_{58}H_{40}O_{18} + 3HCl$: feine, gelbe Nadeln oder rhombische, bräunliche Blättchen. $C_{58}H_{40}O_{18} + 2\frac{1}{2}H_2SO_4$: braungelbe, rechteckige Stäbchen.

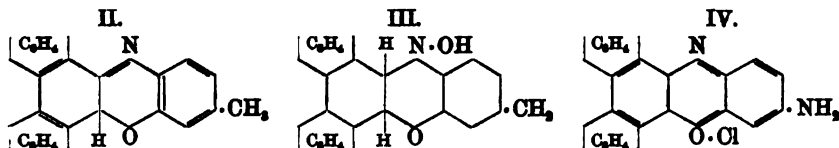
— Aus dem braunen Tritanonäther (III): $C_7H_{10}O_7 + 2HCl$: braunviolette, mkr. Blättchen. $C_7H_{10}O_7 + H_2SO_4$: braunes, krystallin. Pulver. — Aus dem roten Tritanonäther (VI): $C_7H_{10}O_7 + 2HCl$: violettglänzende Nadeln, u. Mk. braune, rechteckige Stäbchen. $C_7H_{10}O_7 + H_2SO_4$: violettblaue Nadeln, u. Mk. braune, rechteckige Stäbchen. $C_7H_{10}O_7 + \frac{1}{2}H_3PO_4$: violettblaue Nadelchen. $C_7H_{10}O_7 + 2CH_3COCl$: blauschwarzes, körniges Pulver. $C_7H_{10}O_7 + (CH_3)_2SO_4$: violette Nadelchen. — Die Oxoniumchloride, -sulfate und -phosphate sind gegen k. W. unempfindlich und werden auch von k. wss. Alkalilsg. nur langsam angegriffen. Kalte alkoh. KOH, sd. W. und h. wss. Alkalilsg. bewirken rasche Zers. Die Acetylchlorid- und Dimethylsulfatverbb. zers. sich auch mit k. W. Am beständigsten sind die Salze des roten Tritanonäthers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 345—419. 10/11. [11/10.] 1906.)

BLOCH.

F. Kehrmann u. A. Winkelmann, Über Asoxinderivate des Phenanthrenchinons. (IV. Mitteilung über Asoxoniumverbindungen. Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2952; C. 1905. II. 1851). Phenanthrenchinon vereinigt sich mit *o*-Aminom-kresol in sd. Bzl. zum 3-Methyl-N-oxypheanthrocin (I); Nadelchen aus Bzl.,



die sich, ohne zu schm., bei ungefähr 200° zers.; löst man den Körper dagegen in einem Gemisch von A. + Bzl., kocht dann das meiste Bzl. wieder fort und läßt krystallisieren, so erhält man in einigen Tagen büschelförmig gruppierte, bei 95° schm. Nadelchen. Die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Zufügen von Eis rot und scheidet dann gelbe Kryställchen des Sulfats aus, die sich beim Waschen mit W. in die farblose Base zurückverwandeln. — Das beständigere Nitrat, $C_{21}H_{18}O_5N_2$, erhält man durch Verreiben der Base mit ziemlich konz. HNO_3 ; die rote Lsg. setzt hierbei zunächst das Asoxoniumnitrat in fast schwarzen Krystallen ab, die sich aber rasch in das gelbe Salz der Pseudobase verwandeln. Letzteres entsteht auch beim Zutropfen von konz. HNO_3 zu der mit W. verriebenen Base. — In diese gehen die Krystalle des Nitrats sofort wieder über, wenn sie mit wasserhaltigen Solvensien in Berührung kommen. — Wird eine sd. alkoh. Lsg. der Pseudobase I. mit $SnCl_4 + HCl$ versetzt, so tritt Reduktion zum Pseudo-3-methylphenanthrophenasoxin (II) ein; grüngelbe Nadeln aus A., die im geschlossenen Röhrchen bei 163 — 164° schm., bei Luftzutritt sich aber schon bei 100° unter Reoxydation zur Base I. entfärben; die gelbe alkoh. Lsg. fluoresciert grün; w. konz. H_2SO_4 löst unter Rotfärbung u. Rückbildung des Oxoniumsulfats. — Das Dihydroderivat (III) der Pseudobase entsteht,

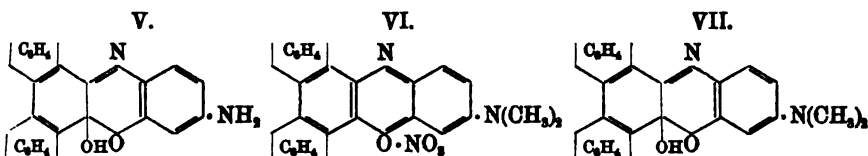


wenn letztere in Bzl. mit Phenylhydrazin gekocht wird; weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, aber bei 100° die addierten H-Atome rasch wieder verlieren; auch die fast farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen infolge von Oxydation tiefblau; bei Zugabe eines

Tropfens HCl zur konz. alkoh. Lsg. erfolgt H_2O -Abspaltung, u. unter Grünfärbung der Fl. scheiden sich Krystalle des *3-Methylpseudophenanthrophenasoxins* ab. — Aus Phenanthrenchinon und *o-Amino-p-kresol*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH)^4$, entsteht das *2-Methyl-N-oxypheanthrophenasoxin*, $C_{11}H_{15}O_2N$; Blättchen aus Bal., die sich bei 160° dunkel färben und gegen 195° unter Zers. schm.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, auf Wasserversatz rot, darauf gelb, dann farblos. — Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ ergab *2-Methylpseudophenanthrophenasoxin*, $C_{11}H_{15}ON$; grüngelbe Nadelchen, deren gelbe alkoh. Lsg. grün fluoresciert. — Wird *3,5-Dinitro-p-kresol*, $(CH_3)(NO_2)_2C_6H_3(OH)^4$, in h. NH_3 gel. und in den sich beim Abkühlen abscheidenden hellroten Brei des Ammoniumsalses H_2S eingeleitet, so wird nur die eine NO_2 -Gruppe reduziert, und man erhält *5-Nitro-3-amino-p-kresol*, $C_6H_3O_2N_2$; rothraune Krystalle aus A.; F. 110° ; geht durch 50-stdg. Kochen mit Phenanthrenchinon in Bal. in *2-Methyl-4-nitro-N-oxypheanthrophenasoxin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, über. Hellgrünlichgraue Nadelchen; F. 202 bis 204° unter Gasentw.; Lsg. in konz. H_2SO_4 violettblau, beim Verd. mit Eis rot, dann gelb, schließlich farblos.

Aus Phenanthrenchinon und *4-Nitro-2-aminophenol* in Bal. entsteht zunächst ein siegelrotes, krystallisiertes *Additionsprod.*, das sich aber bei längerem Kochen entfärbt unter B. von *2-Nitro-N-oxypheanthrophenasoxin*, $C_{10}H_{13}O_2N_2$; Nadelchen aus Bal. + A.; F. $224-225^\circ$; die Lsg. dieser Pseudobase in konz. H_2SO_4 ist ebenfalls violett und wird beim Verdünnen rot, dann gelb, zuletzt farblos. — Bei der Reduktion mit Phenylhydrazin erhält man das der Verb. III. entsprechende *2-Nitro-N-oxydihydrophenanthrophenasoxin*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, wobei sich die Fl. unter N-Entw. rot färbt u. dann orangefarbene Nadeln absetzt; diese oxydieren sich bei längerem Erhitzen auf 100° wieder zur Pseudobase; auch bei anhaltendem Kochen mit A. bildet sich unter Einw. des Luftsauerstoffs die Verb. $C_{10}H_{13}O_2N_2$ zurück; konz. H_2SO_4 l. mit grüner Farbe, die bald in Violett übergeht. — Beim Kochen einer alkoh. Lsg. des Nitroderivats mit $SnCl_2 + HCl$ tritt zunächst ein blauschwarzes Zwischenprod. auf, schließlich fällt aber beim Abkühlen das Zinndoppelsalz der Aminoverb. aus, welches bei der Einw. von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat in *2-Acetaminophenanthrophenasoxin* übergeht; diese Leukobase oxydiert sich jedoch schon bei zweimaligem Umlösen aus A. und Bal. zum *2-Acetamino-N-oxypheanthrophenasoxin*, $C_{12}H_{15}O_2N_2$, einem gelblichweißen, bei 220° unter Gasentw. schm. Krystallpulver. Konz. H_2SO_4 löst mit blauer, nach Zusatz von Eis fuchsinroter, dann gelber Farbe, worauf die Pseudobase ausfällt; erwärmt man die rote Fl. einige Zeit, so wird sie unter Abspaltung der Acetylgruppe grün, und beim Erkalten krystallisieren Nadelchen eines *Sulfats* aus. — Für die Kondensation des Phenanthrenchinons mit *5-Amino-2-nitrophenol* war 8-stdg. Kochen in Amylalkohol erforderlich; das hierbei gewonnene *3-Nitro-N-oxypheanthrophenasoxin*, $C_{10}H_{13}O_2N_2$, schied sich aus dem gleichen Solvens in fast farblosen Krystallen vom F. 220° unter Zers. aus; Lsg. in konz. H_2SO_4 violett, auf Wasserversatz rot, dann gelb, schließlich farblos. Wird von $SnCl_2 + HCl$ zu *3-Nitropseudophenanthrophenasoxin*, $C_{10}H_{13}O_2N_2$, reduziert: blauviolette Nadeln aus Pyridin, sers. sich bei 220° ; die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zugabe von W. rot, dann mißfarbig; bei längerem Kochen regeneriert die mit A. versetzte Pyridinlsg. infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff die Oxybase. — Wenn die alkoh. Suspension der Nitropseudobase längere Zeit mit überschüssigem $SnCl_2 + HCl$ erwärmt wird, so verschwinden die zuerst auftretenden violetten Krystalle des soeben beschriebenen Körpers bald wieder, und die jetzt gelblichgrüne Lsg. setzt das krystallinische *Zinndoppelsalz der Leukaminoverb.* ab; bei mehrstdg. Einleiten von Luft in die sd. alkoh. Lsg. dieses Salzes erfolgt dann Oxydation zum *3-Aminophenanthrophenasoxoniumchlorid* (IV.); dunkelviolette Nadelchen aus W. + HCl, die sich in w. W. mit blauvioletter Farbe unter partieller Hydrolyse l.; beim Durchschütteln der Fl. mit Ä. färbt sich dieser stark gelb und

enthält nunmehr eine gleichfalls gelbe Pseudobase; beim Durchschütteln mit sehr verd. Essigsäure wird der Ä. farblos, und die violett gefärbte verd. S. enthält nunmehr wieder Oxoniumsalz. Aus der Farbstofflag. scheiden Alkalien rote Flocken ab, die in kohlensaurem W. mit violetter Farbe l. sind; erhitzt man dagegen die alkal. bezw. natriumacetathaltigen Lsgg., so fällt die Pseudobase in gelben Flocken aus. Konz. H_2SO_4 l. den Farbstoff mit intensiv blauer Farbe; beim Zusatz von Eis fällt dann das violette Sulfat aus: tannierte Baumwolle wird in essigsauerm Bade violettblau angefärbt. — Die gelbe *Pseudoform der Farbbase* (V.) wird am besten durch kurzes Kochen einer alkoh. Lsg. des Chlorids mit Na-Acetat + einigen Tropfen Sodalg. dargestellt: bräunlichgelbe, in A. und Bzl. mit gelber Farbe und schwacher grünlicher Florescenz l. Flocken; in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe unter Blekbildung des Farbstoffs l., dessen Sulfat durch W. gefällt wird. — Besser charakterisiert ist die in der NH_2 -Gruppe dimethyllierte Pseudobase, zu der VII. von dem schon von FRIES (DRP. 130743; C. 1902. I. 1139) beschriebenen *Meldolablauf der Phenanthrenreihe* aus gelangt sind. Das $ZnCl_2$ -Doppelsalz dieses Farbstoffs wurde unter Zusatz von etwas HCl in h. W. aufgenommen u. aus dem Filtrat durch verd. HNO_3 das wl. 3-Dimethylaminophenanthrophenasoxoniumnitrat (VI.) gefällt. Die k., blaue, wss. Lsg. dieses Salzes setzt bei längerem Stehen die durch Umlagerung u. Hydrolyse entstandene *Pseudobase* (VII.) ab, die beim Durchschütteln mit Ä. mit



gelber Farbe in Lsg. geht. Durch Na-Acetat, viel rascher noch durch NH_4 -Carbonat oder NH_3 , wird die gleiche Pseudobase in gelben Flocken vollständig gefällt; NaOH erzeugt dagegen eine gelbe Lsg., in welcher die Pseudobase anscheinend in kolloidaler Form vorhanden ist. In reiner Form bildet die Pseudobase citronengelbe, körnige Kryställchen, die bei 180° unter Zers. schm.; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Wasserezusatz blau, und das Sulfat des Farbstoffs krystallisiert aus; verd. Säuren nehmen die Pseudobase in der Kälte nur langsam, rascher beim Erwärmen unter Umlagerung, in den blauen Farbstoff auf: A. und Bzl. l. mit gelber Farbe u. schwacher, grünlicher Florescenz; schüttelt man die äth. oder Bzl.-Lsg. mit verd. Säuren, so gehen in letztere ebenfalls die blauen Salze des Farbstoffs über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 613—23. 23/2. [24/1.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

M. Padoa und A. Carughi, *Über die Umwandlung des Chinolins in Methylketol.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 660—65. — C. 1906. II. 1011.) ROTHE-Cöthen.

Wilhelm Königs, *Über das Oxim des N-Methylcinchotoxins und Umlagerung desselben durch die Beckmannsche Reaktion.* (Mitgeteilt von K. Bernhart und J. Ibele.) P. RABE hat auf Grund der von ihm und RITTER (S. 173) bewerkstelligten Spaltung des (N-Alkyl)-Isomitosocinchotoxins in Cinchoninsäure und das Nitril des (N-Alkyl)-Merochinens eine Modifikation der von KÖNIGS angenommenen Formel der Chinaalkaloide vorgeschlagen. Die Konstitution des Cinchotoxins ist nach KÖNIGS: $C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}N$, nach RABE: $C_6H_5N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}N$ (C_6H_5N bedeutet den Chinolinrest, $C_6H_{11}N$ den β -Vinylpiperidinrest). In der vorliegenden Abhandlung wird versucht, zwischen beiden Formeln durch Umlagerung des N-Methylcinchotoxinoxims nach BECKMANN zu entscheiden. Das Ergebnis spricht für die RABESche Auffassung. Diese läßt als Umlagerungsprodd. erwarten,

entweder: I. $C_6H_5N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2CH_2 \cdot C_6H_4N$ oder: II. $C_6H_5N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2CH_2 \cdot C_6H_4N$, u. daraus als Spaltungsprodd.: I. $C_6H_5N \cdot NH_2 + COOH \cdot CH_2CH_2 \cdot C_6H_4N$ oder: II. $C_6H_5N \cdot COOH + NH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot C_6H_4N$. Das Oxim des N-Methyleinchotoxins lieferte bei der BECKMANNschen Umlagerung *Cinchoninsäure* (6% der möglichen Menge) und γ -Aminochinolin (43%); die der zweiten Hälfte des Moleküls entsprechenden Spaltungsprodd. sind noch nicht isoliert.

Oxim des N-Methyleinchotoxins. Zur Darst. werden 5 g N-Methyleinchotoxin mit 1,2 g salzsaurem Hydroxylamin in 30 ccm absol. A. 2 Stdn. erwärmt, der A. verdunstet, der Rückstand in NaOH gelöst und bei 0° mit CO_2 gefällt. Das Oxim fällt als schneeweißes, amorphes Pulver, F. 70–110°, ll. in verd. Alkalien u. SS., sowie allen organischen Lösungsmitteln außer Lg. — 5 g Oxim werden mit 50 ccm Chlf. und 3,8 g PCl_5 zuerst 20 Min. bei 0°, dann 4 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei sich ein rotbraunes Öl über dem Chlf. abscheidet. Nach Zusatz von Eis wird die wss. Lsg. abgehoben, NaOH zugegeben, das abgeschiedene Öl ausgekühlt und durch 6-stdg. Erwärmen mit wss.-methylalkoh. NaOH oder verd. HCl (1:2) zerlegt; die alkal. gemachte Fl. wird schließlich erschöpfend mit Ä. extrahiert. In der wss. Lsg. bleibt neben einem harzigen Körper, der noch untersucht wird, die *Cinchoninsäure* (0,16 g), als Cu-Salz isoliert. Der Rückstand der Ätherlsg. wird mit überhitztem Dampf (130–140°) destilliert, im Dest. die Base als Pikrat (2,5 g) abgeschieden; glänzende Nadelchen, F. 274°, swl. in W. Das daraus abgeschiedene γ -Aminochinolin schm. bei 154–155°, glänzende Blättchen aus Bzl.; identisch mit einem nach WENZEL (Monatshefte f. Chemie 15. 457) dargestellten Vergleichspräparat. — Chlorhydrat, $C_6H_5N_2 \cdot HCl + H_2O$, farblose Blättchen. Nitrat, F. ca. 212° (zers.); Bichromat, gelbe Nadelchen, bei 210° zers.; Platinsalz, hellgelbe Nadelchen, bei 307° zers.; Carbonat, weißes Pulver, aus Ä. gefällt, schm. bei 90° unter Gasentw. und wieder fest geworden bei 153°.

Das Oxim des N-Methyleinchotintoxins scheint bei der BECKMANNschen Umlagerung ebenfalls *Cinchoninsäure* und γ -Aminochinolin zu liefern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648–52. 23/2. [9/2.] München. Lab. der K. Akad. d. Wissensch.)

MEISENHEIMER.

Emil Fischer u. Karl Raabe, *Beitrag zur Stereochemie der 2,5-Diketopiperasine*. Dem Referat auf S. 120 ist noch nachzutragen: *d*-Brompropionyl-L-alanin, $C_6H_{10}O_4NBr$; aus *d*-Brompropionylechlorid und L-Alanin. Oktaederartige Krystalle (aus h. W.), F. gegen 170° unter Aufschäumen u. Bräunung; ll. in Methylalkohol, weniger in A. und Aceton, noch weniger in Essigester, Chlf. und Ä., fast unl. in PAc.; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +67,91° ($\pm 0,4^\circ$).

BLOCH.

M. Siegfried, *Über Caseinokyrin*. (III. Mitteilung; vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 46; 43. 54; C. 1904. II. 1660; 1906. II. 131.) I. Bestätigung der Einheitlichkeit des Caseinokyrins durch Unters. des Phosphorwolframats. SKRAUP und WITT (Monatshefte f. Chemie 27. 663; C. 1906. II. 1206) haben die Einheitlichkeit des *Caseinokyrinsulfats* und damit des Kyrins angesweifelt. Nimmt man die Fällung wie vorgeschrieben durch Eingießen oder Eintropfenlassen der schwefelsauren Lösung in A. unter Rühren vor, so scheidet sich das Sulfat in mkr. Körnchen aus, die nach dem Auswaschen mit A. und Ä. und Trocknen über H_2SO_4 ein Pulver darstellen. Diese Art Fällung ist der früher erwähnten Ölfällung vorzuziehen (vgl. auch KIRBACH, S. 411), und es empfiehlt sich, stets die genaue Art des Umfüllens anzugeben. Es war also das von SKRAUP u. WITT untersuchte harzige Sulfat nicht identisch mit Kyrinsulfat. — Der Vf. wendete nun die von SKRAUP und WITT angegebene Methode der Prüfung der Einheitlichkeit von durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen auf Caseinokyrin an; er erhielt dabei kein Lyxin, sondern wieder reines, feinkörniges Kyrinsulfat, das deutlich die Biurettr.

nd die früher gefundenen Analysenzahlen gab. Es ist daher die Einheitlichkeit s Caseinokyrins von neuem bestätigt.

II. Anwendung der Carbinoreaktion auf Kyrine. Die früher beschriebenen Calciumsalze der Carbinosäuren (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 85; 56. 11; C. 1905. I. 1140; 1906. I. 451) zerfallen beim Erhitzen mit W. oder beim Erhitzen des Filtrats vom überschüssigen Kalkhydrat in die Aminosäure u. CaCO_3 .

B. glykokollcarbonsaures Ca in Glykokoll und CaCO_3 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 397; C. 1906. I. 916). Bestimmt man CaCO_3 einerseits und den N im Filtrat andererseits, so erhält man Werte, die angeben, wie weit die Rk. vor sich gegangen ist. Ist z. B. die B. von glykokollcarbonsaurem Ca quantitativ vor sich gegangen, so hat man das Atomverhältnis CO_3 (resp. CaCO_3):N = 1:1. Auf diese Weise läßt sich bei Verbb. mit mehreren N-Atomen — vorausgesetzt, daß die reagierenden N-haltenden Gruppen quantitativ reagieren — feststellen, wieviel N-Atome der Verb. die Carbinork. geben. (Der Vf. läßt dahingehende Untersuchungen über Eiweißspaltungsprod., Amine und sonstige N-haltige Körper ausführen.) — Es war zu erwarten, daß Verbb., welche bei der Zers. Eiweißspaltungsprod. liefern, die Eiweißkörper selbst, Peptone, Kyrine, ein kleineres Verhältnis für $\frac{\text{CO}_3}{\text{N}}$

(d. h. einen größeren Nenner N) bei der Carbinork. ergeben als die Summe ihrer Spaltungsprod. Das ist in der Tat der Fall. Für Caseinokyrin erhielt O. PILZ $\frac{\text{CO}_3}{\text{N}} = \frac{1}{2,27}$ bis $\frac{1}{2,30}$, E. HITSCHMANN $\frac{1}{2,194}$ bis $\frac{1}{2,206}$, für Prodd. der Spaltung von Caseinokyrinsulfat mit H_2SO_4 (E. HITSCHMANN) $\frac{1}{1,46}$ bis $\frac{1}{1,52}$. Das Verhältnis

Nenner von Kyrin zu dem der Spaltprod. ist also 2,25 zu 1,50; nimmt man danach für Caseinokyrin 9 Atome N im Molekül an, so würden — vorausgesetzt, daß die Rk. quantitativ verläuft — von diesen 9 Gruppen 4 die Carbinork. geben, von diesen 9 N-Gruppen der Spaltprod. aber 6 N-Gruppen. Für Fibrinokyrin (E. HITSCHMANN) ist der Unterschied des Verhältnisses CO_3 :N im Kyrin (1:2,62) und der Summe der Spaltprod. (1:1,43) noch größer. — Vf. hofft, daß mit Hilfe der Carbinork. Schlüsse auf die Konstitution besonders der Peptone und Kyrine gezogen werden können, und daß mit ihr geprüft werden könne, ob ein Körper durch Verdauungsenzyme gespalten wird oder nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 63—73. 22/12. [6/11.] 1906. Leipz. Chem. Abt. des Physiol. Inst.) BLOCH.

T. Brailsford Robertson, Studien über den Chemismus der Ionproteinverbindungen. IV. Einige chemische Eigenschaften des Caseins und die eventuellen Beziehungen derselben zu den chemischen Eigenschaften anderer Eiweißkörper, mit besonderer Berücksichtigung der Hydrolyse des Caseins durch Trypsin. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1906. I. 380. 1791; II. 445) gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. der Ionproteintheorie. Des weiteren werden die chemischen Eigenschaften des Caseins, die qualitativen und quantitativen Bestimmungsmethoden ausführlich mitgeteilt. Es folgen Angaben über die Löslichkeit des Caseins in Alkalien, in Salzsäure, in Alkalien + Salzsäure. Das Verhalten gegen Indicatoren wird ausführlich beschrieben. Dann folgen Angaben über die Hydrolyse durch Trypsin, über die Autohydrolyse der Caseinate, über den Einfluß der Trypsinkonzentration auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Ferner finden sich Angaben über Vers., die den Einfluß von Salzen auf die Hydrolyse des Caseins durch Trypsin darlegen. Bortlich der theoretischen Erörterungen sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Biol. Chem. 2. 317—83. Jan. 1907. [26/10. 1906.] California. RUDOLF SPRECKELS Physiol. Lab. d. Univ.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

J. Vintilescu, *Untersuchungen über die Glucose der Jasmineen: Syringin und Jasminflorin*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 145; C. 1906. II. 1070.) Untersucht wurden *Jasminum nudiflorum*, *J. fruticans* und *J. officinale*. In den Zweigen von *Jasminum nudiflorum* fand Vf. Zucker, wahrscheinlich ein Gemisch von Saccharose mit einem anderen, durch Invertin ebenfalls hydrolysierbarem Zucker, Syringin, ein amorphes Glucosid, das Jasminflorin, u. einen amorphen, nicht-glucosidischen Bitterstoff, das Jasmipikrin. Zur Isolierung der 3 letzteren Körper behandelte Vf. das aus 1500 g der Zweige in der l. c. angegebenen Weise gewonnene Extrakt mit feuchtem, sd. Essigester, trennte das sich krystallinisch abscheidende Syringin möglichst vollständig von den amorphen Bestandteilen, fällte die wss. Lag. der letzteren nacheinander mit Bleiacetat, Bleiessig und Bleiessig + NH_3 und zers. die 3 Ndd. getrennt durch verd. H_2SO_4 . Der durch neutrales Bleiacetat erzeugte Nd. lieferte das Jasmipikrin, braungelbes, hygroskopisches, bitteres Pulver, dessen wss. Lag. beim Schütteln schäumt, FEHLINGsche Lag. selbst in der Siedehitze in Ggw. verd. SS. nur grün färbt, optisch-inaktiv ist und mit konz. H_2SO_4 keine Farbenrk. gibt. Der durch Bleiessig in neutraler Fl. hervorgerufene Nd. enthielt das Jasminflorin, gelbliches, amorphes Pulver, $[\alpha]_D$ etwa -145° , reduziert FEHLINGsche Lag. erst in der Siedehitze in Ggw. von verd. SS., wird durch Emulsin hydrolysiert, gibt mit konz. H_2SO_4 eine braunrote Färbung, welche durch Zusatz von W. unter gleichzeitiger Abscheidung brauner Flocken in Gelb verwandelt wird. Die dritte Fällung endlich enthielt ebenfalls einen glucosidischen Körper, dessen Unters. aber dadurch erschwert wurde, daß sich das nicht auskrystallisierte Syringin gleichfalls in diesem Nd. befand. — In der Rinde von *Jasminum nudiflorum* ist neben dem oben erwähnten Zuckergemisch nur Syringin als einziger glucosidischer Bestandteil enthalten.

Jasminum fruticans, aus dem vor kurzem SCHLAGDENHAUFFEN und REIS ein amorphes Glucosid, das Jasminin, isoliert haben, enthält, wie Vf. festzustellen vermochte, in den Zweigen außerdem Syringin. — *Jasminum officinale* ist ebenfalls glucosidhaltig, doch erwies sich das in sehr geringer Menge isolierte krystallinische Glucosid als verschieden von Syringin. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 529—38. 16/12. 1906. Lab. von BOURQUELOT.) DÖSTERREICH.

H. Hérissay, *Über die Existenz des Prulaurasins in Cotoneaster microphylla Wall.* (Vergl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 5; C. 1906. I. 387.) Vf. hat aus den Zweigen von *Cotoneaster microphylla* ebenfalls krystallinisches Prulaurasin isoliert. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 537—39. 16/12. [7/11.*] 1906.) DÖSTERREICH.

J. J. Abel und W. W. Ford, *Die Giftstoffe von Amanita phalloides*. Vf. gibt eine Übersicht der Literatur über das V. und die Isolierung der wirksamen Bestandteile von *Amanita* u. beschreibt seine eigenen Vers. zur Isolierung der Giftstoffe. Dieselben ergaben, daß die hämolytisch wirksame Substanz, die von KOSKAT als ein Toxalbumin angesehen wurde, ein stickstoffhaltiges Glucosid ist. Dasselbe ist gegen Wärme und SS. sehr empfindlich, weniger gegen Alkalien. SS. spalten dasselbe leicht in eine Pentose und in Ammoniak und Methylamin. Vf. bezeichnet dieses Glucosid als Amanitahämolsin. Dasselbe wurde in frischen Exemplaren von *Amanita phalloides* und *Amanita citrina* aufgefunden. Die Eigenschaften des Amanitahämolsins sind derartige, daß denselben bei Amanitavergiftungen nicht die Rolle eines Blutgiftes zugesprochen werden können. (Journ. of Biol. Chem. 2. 273—88. Jan. 1907. [6/8. 1906.] JOHNS HOPKINS University. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

F. von Morgenstern, Über den Solaniningehalt der Speise- und Futterkartoffeln und über den Einfluß der Bodenkultur auf die Bildung von Solanin in der Kartoffelpflanze. Für die Bestimmung des Solanins hat sich folgendes Verf. als zuverlässig erwiesen: Von Knollen zerreibt man 100–200 g zu einem feinen Brei und preßt sie mehrfach unter erneutem Wassereinsatz aus; eine zweimalige Wiederholung genügt. Aus den erhaltenen Fil. scheidet man durch Zusatz von 0,5 ccm Essigsäure und 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade die Eiweißstoffe aus. Andere Pflanzenteile, die durch Trocknen bei 100° und Verreiben in Pulverform zu bringen sind, scheidet man durch Erhitzen mit essigsäurehaltigem W. bis zum Sieden mehrfach aus. Die jeweilig erhaltenen Filtrate dampft man auf dem Wasserbade zur Sirupdicke ein und setzt unter Umrühren allmählich h. 96°/ig. A. zu, bis keine weitere Trübung eintritt. Nach 12-stdg. Stehen gießt man die Lsg. ab, knetet den zucker- und dextrinhaltigen Rückstand noch zweimal mit h. A. aus, verdampft den A. auf dem Wasserbade, erwärmt mit etwas essigsäurehaltigem W., filtriert, erhitzt zum Sieden und fällt durch Zutropfen von NH_3 das Solanin, das sich nach 5 Minuten an dem Stehen im Wasserbade in leicht filtrierbaren Flocken abscheidet. Den mit NH_3 -haltigem W. gewaschenen Nd. löst man in sd. A. und verfärbt nochmals wie angegeben. Die nun rein weißen Flocken des Solanins sammelt man auf einem bei genau 90° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit 2°/ig. NH_3 und rocknet bei 90° bis zur Gewichtskonstanz.

Die mit Hilfe dieses Verf. ausgeführten Unterss. haben ergeben: Speisekartoffeln enthielten im Mittel 0,0125%, Solanin, zu Futter- und Speiserwecken verwendete Knollen 0,0115%, und Futterkartoffeln 0,0058%. Der Durchschnittsgehalt gelber Knollen war niedriger als der von roten. Auf Sandboden gewachsene Knollen waren solaninreicher als die auf Humusboden gezogenen. Feuchtigkeit u. Humusreichtum des Bodens setzen den Solaniningehalt herab. N-Düngung erhöhte den Gehalt, K_2O -Düngung verringerte ihn, P_2O_5 -Düngung schien wenig einzuwirken. Die großen Knollen derselben Sorte enthielten weniger als die kleinen. Fäulnis verminderte den Solaniningehalt kaum. Rost, Naßfäule und Rhizoctonia-schorf hatten keinen Einfluß. Das Solanin tritt in größerer Menge erst beim Keimungsprozeß auf, wandert, ohne die Knollen zu erschöpfen, in die Sprosse, tritt hier in geringerer Menge in der Basis auf und nimmt nach den Vegetationspunkten hin zu. Aus der Verteilung des Solanins in den Pflanzenteilen beim Vorschreiten der Vegetation ließ sich die Neigung der Pflanze erkennen, das Solanin den älteren Sproßteilen zu entziehen und den jungen Organen zukommen zu lassen. Nach den bisherigen Unterss. kann man annehmen, daß das Solanin in erster Linie dem natürlichen Schutze der Pflanze und besonders der wachsenden Teile dient, dann aber auch die Best. hat, der sofortigen Diastase des bei der Assimilation gebildeten Zuckers vorzubeugen. (Landw. Vers.-Stat. 65. 301–38. 31/1. Rostock. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

A. Zimmermann, Über die Keimung der Samen von *Acacia decurrens* nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Keimung wurde hierdurch ganz bedeutend beschleunigt; die Pflanzen entwickelten sich völlig normal. Ähnliche Verss. mit den Samen von *Manihot Glasiovii* hatten einen gänzlich negativen Erfolg. (Pflanzer 2. 305–6. 15/12. 1906. Amani [Deutsch-Ostafrika]. Kais. Biolog.-Landw. Inst.)

HAHN.

Roure-Bertrand fils, Untersuchung über die Bildung, Verteilung und Zirkulation der Bieckstoffe bei den Pflanzen. (Vgl. C. 1906. II. 533.) Nach einem kurzen Rückblick auf die Ergebnisse ihrer in der gleichen Richtung bei der Basilicum-pflanze, dem süß- u. bitterfrüchtigen Orangenbaum, Mandarinenbaum, der Geranium-pflanze u. dem Absynth ausgeführten Unterss. berichten die Vff. über die B. und

Verteilung des äth. Öls in der Verbena triphylla L. Untersucht wurde die Pflanze in 2 Stadien ihrer Entw., zur Blütezeit und nach der Befruchtung. Das Gewicht einer Staupe betrug im frischen (1.) und getrockneten (2.) Zustande:

	I. Stadium			II. Stadium		
	Gewicht in g		Trocken- substanz in %	Gewicht in g		Trocken- substanz in %
	1.	2.		1.	2.	
Wurzeln	44	21,5	48,9	52	22,4	43
Stengel	127	58,8	46,3	86	38	44,2
Blätter	101	34	33,7	74	26,2	35,4
Blütenstände . .	26	6,3	24,2	47	22	46,8
Ganze Pflanze . .	298	120,6	40,5	259	108,6	41,9

Das Gewicht des äth. Öls betrug in 100 Teilen der:

	Wurzeln		Stengel		Blätter		Blütenstände		Ganze Pflanze	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
I. Stadium .	0,014	0,028	0,007	0,015	0,195	0,579	0,132	0,544	0,092	0,227
II. Stadium .	0,021	0,049	0,013	0,029	0,172	0,486	0,112	0,239	0,078	0,186

Das Gewicht des äth. Öls, welches in den einzelnen Organen der Pflanze enthalten war, betrug in mg:

	Wurzel	Stengel	Blätter	Blütenstände	Ganze Pflanze
I. Stadium	10	8	242	77	337
II. Stadium	16	16	192	56	280

In dem Zeitraum zwischen den beiden Stadien hat sich also das Gewicht des äth. Öles in den Wurzeln und Stengeln einer Staupe vermehrt, in den Blättern u. Blütenständen dagegen verringert. Bestiglich der allmählichen Verteilung der Terpenverbb. zwischen den verschiedenen Organen der *Verbena* ergab sich aus der Zus. des äth. Öls folgendes:

	I. Stadium		II. Stadium	
	Öl der Blätter	Öl der Blütenstände	Öl der Blätter	Öl der Blütenstände
Drehungsvermögen . . .	—14° 16'	—8° 24'	—10° 34'	—5° 44'
Ester	3,5%	3,2%	3,0%	5,8%
Gebundene Alkohole . .	2,8	2,5	2,3	4,1
Freie Alkohole	16,5	13,8	16,4	19,2
Gesamtalkohol	19,2	16,3	18,7	23,3
Gebund. : Gesamtalkohol .	15 : 100	15 : 100	12 : 100	18 : 100
Citral	35,4%	53,4%	34,7%	38,3%
Terpene	44,7	29,6	45,9	37,3

In dem zwischen den beiden Stadien liegenden Zeitraum hat also der Estergehalt des äth. Öles der Blütenstände zu-, der Citralgehalt dagegen abgenommen.

Die vorliegende Unters. hat einen neuen Beweis für die Tatsache erbracht

laß eine Wanderung von Riechstoffen vom Blatt zum Blütenstand hin stattfindet. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß die Menge des äth. Öls, welche in den Blüten tragenden Zweigenden auftritt, in Beziehung steht zu derjenigen, die man im Stengel vorfindet. Letzteres Organ scheint mithin die Rolle eines Kanals zu spielen, der das Blatt mit der Blüte verbindet. Während die Blüte ihre Funktionen erfüllt, häuft sich in den Wurzeln u. Stengeln äth. Öl an; in demselben Zeitraum verlieren die Blätter und Blütenstände einen Teil ihres Gehaltes an Riechstoffen: die Pflanze hat äth. Öl aufgebraucht. — Das in den grünen Pflanzenteilen entstehende Geraniol esterifiziert sich partiell und geht gleichzeitig durch Oxydation in Citral über. Die so entstandenen Stoffe können, dank ihrer relativ erheblichen Löslichkeit, durch Diffusion in die Blütenstände gelangen, in welchen demgemäß ein Öl erscheint, welches löslicher ist, als das in den Blättern zurückbleibende. In den Blütenständen wird durch Zerstörung eines Teiles der Riechstoffe die für die Aufgabe der Befruchtung erforderliche Energie gewonnen, und zwar verschwindet hierbei vorwiegend das Citral. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND ils [2] 4. 3—25. Oktober 1906. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot u. G. Laloue, *Bildung und Verteilung des ätherischen Öls in einer perennierenden Pflanze*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 152—54. [21/1.*]. — J. 1906. II. 533. ROURE-BERTRAND fils.) DÜSTERBEHN.

Joseph H. Kastle u. Harold L. Amoss, *Variationen in der Peroxydasetätigkeit des Blutes in gesundem und krankem Zustande*. Vf. untersuchten die sauerstoffübertragende Wrkg. des Blutes in alkal. Lag. bei Gesunden wie in verschiedenen krankhaften Zuständen unter Anwendung von Phenolphthalin als die zu oxydierende Substanz und H_2O_2 als oxydierendes Agens. Eine alkal. Lag. von Phenolphthalin gibt mit H_2O_2 allein bloß eine schwach rosarote Farbe; bei Zusatz von einer sehr geringen Blutmenge wird die Farbe tief purpurrot, die für Phenolphthalein in alkal. Lag. charakteristisch ist. Vergleichende colorimetrische Unterss. Näheres cf. Original) ergaben, daß in krankhaften Zuständen das Blut eine beträchtliche Verminderung der Peroxydasewirksamkeit im Vergleich zu der unter normalen Verhältnissen erfährt, und daß, in der Mehrzahl der Fälle wenigstens, die Peroxydasetätigkeit des Blutes dem Prozentgehalt an Hämoglobin proportional ist. Treasury Department. Public Health and Marine Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Washington. 14/11. [Aug.] 1906. Sep. v. Vf. 26 SS.) RONA.

Eduardo Filippi, *Über die sogenannte Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von verschiedenen Blutarten*. (Experimenteller und kritischer Beitrag.) Das Blut wie auch Fibrin u. Serum allein haben die Fähigkeit, mit einer Intensität, die bei den verschiedenen Tierarten nur wenig differiert, H_2O_2 zu zersetzen. Das Gesamtblut ist aktiver als das defibrinierte oder das von der Leiche entnommene. Mäßiges, aber langdauerndes Erhitzen nimmt dem Blute oder seinen Lagg. die erwähnte Fähigkeit. Nachweis des Blutes auf einem Stoff, einer Platte usw. auf Grund der H_2O_2 zers. Wrkg. ist ungeeignet, da poröse, rauhe feste Stoffe auch ohne Blut H_2O_2 zers. können. Auch beim frischen Blut ist die Rk. für die Diagnose verschiedener Blutsorten nicht anwendbar. (Arch. Farmacol. 5. 649—81. Dez. 1906. Florenz. Lab. di Materia Medica del R. Ist. di Studi super.) RONA.

Antonio Perrucci, *Einfluß der Chloroformnarkose auf das Blut*. Die nachträgliche Wrkg. des Chlf. — die 8—15 Tage anhält — bei gesunden Kaninchen, welche die Narkose überstanden haben, besteht in einer Hyperleukocytose. (Arch. Farmacol. 5. 479—508. Sept. 1906. Bologna. Ist. di Patologia gener. della R. Univ.) RONA.

Torald Sollmann, *Beobachtungen über menschlichen Chylus*. Die Zus. des aus dem Ductus thoracicus gewonnenen menschlichen Chylus war (in 1000 g) die folgende: Wasser 928,9, bzw. 927,47 g, Trockenrückstand 71,1, bzw. 72,53 g, Asche 6,04 g, Chloride (als NaCl) 6,8 g. Organ. Substanzen 65,06 g, Eiweißkörper 18,52 g. Fette: Chlf.-Extrakt 0,73 g, Ä.-Extrakt 19,3 g. — Der Gehalt an Eiweißkörpern variiert innerhalb weiter Grenzen. (Amer. Journ. Physiol. 17. 487—91. 1/1. Pharmacol. Lab. of Western Reserve Univ. and the Surgical Service of Lakeside Hospital. Cleveland. Ohio.) RONA.

A. Köhler, F. Honcamp und P. Eisenkolbe, *Weitere Untersuchungen über die Assimilation der Phosphorsäure und des Kalks aus Kalkphosphaten durch wachsende Tiere*. (Fortf. von Landw. Vers.-Stat. 61. 451; C. 1905. I. 890.) Um zu entscheiden, ob bei den früheren Verss. vielleicht mehr assimilierbare P_2O_5 gereicht wurde, als die Tiere im Körper nutzbar zu machen vermögen, wurde an Stelle von 5, bzw. 3 g P_2O_5 nur 1,5 g P_2O_5 in der Zulage gereicht. Die Ergebnisse dieser Verss. haben die Frage nach der höchsten P_2O_5 -Wrkg. des Dicalciumphosphats zwar nicht endgültig entschieden, lassen jedoch den Schluß zu, daß unter gewissen Verhältnissen, also da, wo aus dem Grundfutter am wenigsten P_2O_5 und CaO im Tierkörper angesetzt, bzw. abgegeben wurde, die Diphosphat- P_2O_5 am höchsten (mit 75,2%) ausgenutzt werden kann. Bestätigt der zum Grundfutter zugelegte CaO-Menge haben sich auffällige Unterschiede in der Ausnutzung nicht ergeben. Auch scheint es bedeutungslos zu sein, ob die Diphosphatration mittels milchsaurem oder kohlen-saurem Calcium CaO-reicher gemacht wird. Das reine gefällte Triphosphat hat sich in seiner Wrkg. im Tierkörper wachsender Tiere dem Diphosphat gegenüber als annähernd gleichwertig erwiesen. (Landw. Vers.-Stat. 65. 349—80. 31/1. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Agrikulturchemie.

E. Haselhoff, *Vergleichende Untersuchungen deutscher und amerikanischer Haferkörner*. Die eingehende chemische, auch auf die Zus. der N-Substanz erstreckte Unters. von ganzen und entspelsten Körnern verschiedener in Hessen, bzw. in Amerika gewachsener Haferproben hat keine Unterschiede erkennen lassen, durch welche die Ansicht von der größeren Brauchbarkeit des amerikanischen Hafers für die Fabrikation menschlicher Nahrungsmittel irgendwie gestützt werden könnte. (Landw. Vers.-Stat. 65. 339—47. 31/1. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

G. Ampola und Sante de Grazia, *Die Denitrifikation des Erdbodens*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 893—905. — C. 1907. I. 655.) ROTH-Cöthen.

Edw. Blanck, *Über Kalkkonkretionen*. An den aus Lösslehm bei Kaiserslautern stammenden Kalkkonkretionen, die eingehend chemisch untersucht wurden und in dem in HCl l. Anteil der Hauptsache nach aus $CaCO_3$ bestanden, suchte Vf. festzustellen, ob den aus dem Kalkgehalt der oberen Bodenschichten stammenden Gebilden das Vermögen zukommt, auf Legg. von Nährstoffen absorbierend zu wirken (vgl. DITTRICH, Mitt. d. Großh. Bad. Geol. Landesanst. 5. 1; C. 1905. I. 1612). Aus $\frac{1}{10}$ -n. KNO_3 wurden von 100 g des feingepulverten Materials 0,1904 g K_2O absorbiert, und es trat die nahezu äquivalente Menge CaO (0,1096 g) aus. Auch bei Einw. von $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl war die absorbierte N-Menge (0,0592 g) nahezu äquivalent der austretenden CaO-Menge (0,1360 g). Aus $\frac{1}{100}$ -n. $CaH_4P_2O_6 + H_2O$ wurden von 100 g fein zerriebenem Material 0,5200 g P_2O_5 , von Konkretionen im natür-

ichen Zustände 0,7650 g P_2O_5 absorbiert; letztere zeigten also ein weit größeres Absorptionsvermögen. (Landw. Vers.-Stat. 65. 471—79. 31/1. Kaiserslautern. Feldvers.-Stat.) MACH.

Renato Perotti, *Ob die Zersetzung des Calciumcyanamids durch die Vermittlung der Bakterien erfolgen kann?* Die aufgeworfene Frage konnte durch die Vers. ejahrt werden. (Arch. Farmacol. 5. 368—94. Aug.-Sept. [Febr.] 1906. Rom. Lab. i Bact. Agraria.) ROMA.

O. Böttcher, *Kann durch Beigabe von schwefelsaurem Ammonium die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphorsäure gesteigert werden?* (Vgl. PRJANISCHNIKOW, Landw. Vers.-Stat. 56. 107 u. 65. 23; C. 1903. I. 276 u. 1906. II. 1454, sowie SÖDERBAUM, Landw. Vers.-Stat. 63. 247; C. 1906. I. 493.) Nach den vorliegenden Vegetationsvers., bei denen 2 fermentierte *Blutknochenmehle* und ein gedämpftes *Knochenmehl* im Vergleich mit Superphosphat bei Hafer angewendet wurden, hat das schwefelsaure Ammonium auch auf einem humosen, sandigen Lehmboden infolge seiner physiologischen Acidität die Wirksamkeit der Knochenmehl- P_2O_5 bedeutend erhöht, was eine Beidüngung von $NaNO_3$ nicht vermochte. Im günstigsten Falle wurde die Gesamternte durch $(NH_4)_2SO_4$ -Beidüngung mehr als verdoppelt. Die fermentierten Knochenmehle zeigten durchaus keine bessere Wirkung als das gedämpfte Knochenmehl. (Landw. Vers.-Stat. 65. 407—11. 31/1. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

F. Westhauser u. W. Zielstorff, *Einfluß von Kalk- und Magnesiadüngung auf Phosphatdüngung.* Bei Topfvers. auf einem nährstoffarmen Boden mit Senf als Versuchspflanze wurde die in W. I. P_2O_5 des *Superphosphats* selbst in einer Stärke von 100 kg auf 1 ha schon durch geringe Gaben von $CaCO_3$ für die Pflanzen ungenutzbar gemacht, ebenso wirkte ein Gemenge von Ca- u. Mg-Carbonat und in erhöhtem Maße $MgCO_3$ allein. Eine Zugabe von Gips brachte eine geringe Ertragssteigerung hervor. Bei Anwendung von Thomasmehl- P_2O_5 wurde durch eine mäßige Beigabe von $CaCO_3$ und $MgCO_3$, sowie auch von CaO u. MgO eine Ertragssteigerung herbeigeführt. Kalk und Magnesia wirkten hierbei in ungefähr gleicher Weise. Eine schädigende Wrkg. trat erst bei größeren Gaben ein, und zwar bei kohlensaurer und Ätzmagnesia stärker als bei den Kalkdüngungen. (Landw. Vers.-Stat. 65. 441 bis 447. 31/1. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

F. Honcamp, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Zuckerschnittsel und ihr Wert als Futtermittel.* Von den an 3 Hammeln neben Heu und Baumwollsaatmehl verfütterten, nach dem STEFFENSchen Brühverf. hergestellten Zuckerschnittseln, welche 90,98% Trockensubstanz mit 8,49% Rohprotein, 6,23% Reineiweiß, 0,60% Rohfett, 13,08% Rohfaser, 73,79% N-freie Extraktstoffe, 33,33% Zucker u. 4,04% Asche enthielten, wurden im Mittel verdaut 86,0% der Trockensubstanz, 88,0% der organischen Substanz, 60,0% des Rohproteins, 94,5% der N-freien Extraktstoffe und 76,0% der Rohfaser. Vf. schließt hieran eine eingehende Erörterung der Bewertung der Zuckerschnittsel als Futtermittel, bezüglich derer auf das Original verwiesen sei. (Landw. Vers.-Stat. 65. 381—406. 31/1. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

A. Morgen, C. Beger u. F. Westhauser, *Untersuchungen über den Einfluß der nichteisenartigen Stickstoffverbindungen der Futtermittel auf die Milchproduktion.* An einer Ziege u. 2 Schafen wurde die Wrkg. eines amidreichen Sirups, der durch Auskochen frischer Wiesengräser mit W. u. Eindampfen gewonnen war, gegenüber der Wrkg. von Eiweiß, besw. Kohlehydraten studiert. Der Sirup enthielt 33,38% N., 8,56% Rohprotein, 4,06% Amide, 43,74% N-freie Extraktstoffe, 21,95% Zucker

und 14,32% Asche. Die Vers. sollten zur Klärung der Frage dienen, ob diese von den Pflanzen erzeugte *Amidgemisch* dem künstlich durch Einw. von Enzymen erhaltenen ähnlich und also auch zur Synthese im Tierkörper geeignet ist. Die bisherigen Vers., die nur als orientierende anzusehen sind, haben ergeben, daß ein deutlicher Einfluß der verschiedenen Fütterung auf das Lebendgewicht, die Beschaffenheit des Milchfettes u. der Zus. der Milch nicht zu erkennen war, daß das Eiweiß auf die Milchproduktion am günstigsten wirkte u. durch das Amidgemisch nicht ersetzt werden konnte, und daß das Amidgemisch andererseits besser gewirkt hat als die Kohlehydrate. Die Vers. werden fortgesetzt. (Landw. Vers.-Stat. 65 413—40. 31/1. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

O. Kellner u. L. Lepoutre, *Fütterungsversuche mit Schafen. I. Über die Verdaulichkeit eines fettreichen Reisfüttertermehles*. Das zu den Vers. verwendete, nebe Wiesenheu an 2 Hammeln verfütterte *Reisfüttertermehl* enthielt 87,78% Trockensubstanz mit 14,78% Rohprotein, 13,93% Eiweiß, 18,14% Rohfett, 50,87% N freie Extraktstoffe, 6,65% Rohfaser und 9,56% Asche. Im Mittel wurden verdaut von der Trockensubstanz 70,2%, der organischen Substanz 74,9%, vom Rohprotein 64,4% von den N-freien Extraktstoffen 81,8%, vom Rohfett 82,9% und von der Rohfaser 24,0%. (Landw. Vers.-Stat. 65. 463—65. 31/1. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

O. Kellner, M. Just, F. Honcamp, M. Popp und L. Lepoutre, *Fütterungsversuche mit Schafen. II. Über die Verdaulichkeit des Roggenfüttertermehles* (s. vor. Ref.). Die an dieselben Tiere neben dem gleichen Wiesenheu verfütterten zwei *Roggenfüttertermehle* enthielten in der 84,73, bzw. 86,34% betragendem Trockensubstanz 7,27, bzw. 11,46% Rohprotein, 6,23, bzw. 10,35% Eiweiß, 90,61, bzw. 84,95% N-freie Extraktstoffe, 1,22, bzw. 1,63% Rohfett, Spuren von Rohfaser und 0,90, bzw. 1,96% Asche. An verdaulichen Nährstoffen war in der Trockensubstanz der beiden Mehle enthalten 5,5, bzw. 8,8% Rohprotein, 88,0, bzw. 82,1% N-freie Extraktstoffe, 0,5, bzw. 1,6% Rohfett und 4,5, bzw. 7,7% Eiweiß. Futtermehl, die keinen Zusatz von Kleie erhalten haben, besitzen hiernach eine Verdaulichkeit, die nur von wenigen anderen Futterstoffen erreicht wird. (Landw. Vers.-Stat. 65 466—70. 31/1. Möckern. Land. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

P. Guigues, *Messapparat*. Um bei *Harnanalysen* das lästige Pipettieren der einzelnen Proben zu vermeiden, hat Vf. eine Bürette konstruiert, die am Hahngebläse durch ein rechtwinklig gebogenes Rohr mit einer Vorratskugel verbunden ist. Die Bürette faßt 100 ccm und ist von 0—25 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt. Von Teilstrich 25 bis zum Hahn erweitert sie sich zu zwei Kugeln von 25 und 50 ccm Inhalt. Bürette und Vorratsgefäß fassen zusammen 350 ccm. Durch entsprechende Hahnstellung kann die Bürette aus der Vorratskugel jederzeit nachgefüllt werden. Der App. ist im Original abgebildet. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. Annuaire 5. Januar.) GERTZ.

M. Koebner, *Destillationskolben zur Untersuchung von Trinkbranntweinen*. Da zur Unters. von Trinkbranntweinen eine kostbare und leicht zerbrechliche Apparatvorrichtung vorgeschrieben ist, hat Vf. als Ersatz eine einfache Vorrichtung getroffen. Die Kolben von verschiedenem Inhalt besitzen gleich starke Hälse, die mit eingeschliffenen Stopfen versehen sind und ein Ansatzrohr tragen. Hängt man in letzteres einen hakenförmig gebogenen Glasstab, der unten zu einer Spirale gebogen

st, und füllt diese mit Glasperlen an, so erhält man den nötigen Destillieraufsatz. Über das Ansatzrohr wird noch ein LIEBIG'scher Kühler gezogen. Die Firma J. DESAGA-Heidelberg verfertigt die Kolben. (Chem.-Ztg. 31. 116—16. 2/2.) GEITZ.

Fromme, Gärungssaccharometer. Der App. gleicht dem Gärungssaccharometer von LOHNSTEIN (Allg. Med. Zentr.-Ztg. 1899. Nr. 101; Apoth.-Ztg. 15. 343; C. 1900. I. 62); der Verschluß wird durch eine Hartgummikappe bewirkt. (Pharm. Zentr.-H. 18. 128. 14/2.) MEIBENHEIMER.

P. Subow, Einige Worte über die Verwendung des elektrolytischen Sauerstoffs in den Versuchen mit der calorimetrischen Bombe von Berthelot. M. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 821; C. 1903. I. 55) hatte darauf hingewiesen, daß der elektrolytisch gewonnene Sauerstoff gewöhnlich geringe Mengen von Wasserstoff enthält, auf die man bei Berechnung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen Rücksicht nehmen muß. Dementgegen hatte Vf. bereits früher gefunden (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 275; C. 1904. I. 1632), daß Dämpfe und Gase, die dem Sauerstoff beigemengt sind, in der calorimetrischen Bombe nur unvollständig verbrennen. Neue Vers., in denen dem Sauerstoff wechselnde Mengen von Wasserstoff beigemengt wurden, zeigten nun, daß in der calorimetrischen Bombe nur ein Teil desselben, nämlich nur derjenige, welcher mit der tatsächlich verbrauchten Sauerstoffmenge gemischt ist, verbrannt wird. Dementsprechend muß die von BERTHELOT vorgeschlagene Korrektur wenigstens auf $\frac{1}{5}$ ihres Betrages reduziert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1123—28. 18/2.) V. ZAWIDZKI.

Georg Meyer, Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium. (Vgl. SOHLICHT, 3. 424.) Phosphorwolframsäure bildet mit K, NH_4 und Pb swl. Salze. Vf. verwendet die S. zur Best. des K in Salzen mit geringem Kaligehalt (Rohsalze, Schlammproben mit bis 10% Kalium) in folgender Weise: 20 g Salz werden in 100 ccm W. gelöst und je 1 ccm dieser Lsg. mit je 1 ccm der verschiedenen Reagenzien (Natriumphosphorwolframatlsgg. von 20, 15, 10, 5, 2,5 und 1% Gehalt) in einem kleinen Zylinder geschüttelt. Aus den in gewissen Zeiten entstehenden Ndd. oder Trübungen läßt sich an der Hand von Vergleichsvers. mit bekannten Kaliumlsgg. mit ziemlicher Genauigkeit auf den Kaliumgehalt des Salzes schließen. Die Methode ist rasch und billig und gibt bei sorgfältiger Ausführung ebenso genaue Werte wie H_2PtCl_6 . (Chem.-Ztg. 31. 158—59. 13/2. Wunstorf. Lab. der Alkaliwerke Sigmundshall.) GEITZ.

Francesco Ferrari Lelli, Nachweis des Natriumdicarbonats in der Milch mittels Aspirins. Zum Nachweis von Natrium dicarbonicum in der Milch werden 0,05 g Aspirin oder 1—2 ccm einer gesättigten alkoh. Lsg. von Aspirin zu 10 ccm mit dem gleichen Volumen dest. W. verd. Milch hinzugefügt und im Wasserbade bei 60° 10—20 Minuten erwärmt, die opake Lsg. filtriert und mit 8—10 Tropfen einer 10%igen FeCl_3 -Lsg. versetzt. Bei Gegenwart von Natriumdicarbonat bildet sich ein reichlicher, rötlichgelber Nd. Durch die Rk. können 0,5% Natriumcarbonat aufgefunden werden; bei geringeren Mengen erwärmt man im Wasserbade länger. (Arch. Farmacol. 5. 645—48. Dez. 1906. Florenz. Scuola d'Applicazione della Sanità Militare.) ROMA.

E. Heyn, Bericht über Ätzerfahren zur makroskopischen Gefügeuntersuchung des chemischen Eisens und über die damit zu erzielenden Ergebnisse. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 29; C. 1906. II. 463.) Vf. hält die Ätzung mit HCl nicht für zweckmäßig u. verwendete bei seinen Unters. eine Lsg.

von 1 g *Kupferammoniumchlorid* in 12 g W. Die zu untersuchenden, polierten Materialien (Schliffe) wurden in einer Schale 1 Min. lang der Einw. obiger Ätzflüssigkeit ausgesetzt, gut abgewaschen und getrocknet. Diese Ätzung liefert wertvolle Rk. auf stellenweise erhöhten C-Gehalt, auf örtlich angereicherten P, sowie auf etwaig bleibende Formänderungen in der Kälte, die das Material durchgemacht hat. C-reichere Stellen in ungehärtetem, schmiedbarem Fe zeigen, geätzt, dunklere Färbung. Dies rührt daher, daß Ferrit durch das Reagens ungefärbt erscheint. Perlit dagegen dunkel wird. P-reiche Stellen geben sich nach der Ätzung ebenfalls durch dunklere Farbtöne zu erkennen, die indessen bei einiger Übung leicht von den durch C-Anreicherung hervorgerufenen zu unterscheiden sind. Die Dunkelfärbung P-reicher Stellen beruht darauf, daß Ferritkristalle, die Eisenphosphid in fester Lag. (Mischkristalle) enthalten, dunklere Färbung annehmen als P-freie oder P-ärmere. Wird ein Schliff eines Eisens, das an gewissen Stellen stärkere, bleibende Formveränderungen erlitten hat als an anderen, mit Kupferammoniumchlorid geätzt, so erscheinen die stärker deformierten Stellen dunkler. Die Ätzprobe gibt ferner Aufschluß über den Zusammenhang von Zus. und Festigkeit eines Eisens. Vf. schlägt vor, der Probenahme zur Analyse eine Ätzprobe vorausgehen zu lassen, und hierauf die Durchschnittprobe durch Hobeln über die ganze Fläche herzustellen. Ein wichtiges Hilfsmittel bietet die Ätzprobe zur Unterscheidung von Schweiß- und Flußeisen, zur Erkennung von Schweißnähten und zur Unters. des Gefüges von Bruchflächen. Endlich vermag sie noch wichtigen Aufschluß zu geben über die bei der Erstarrung des Flußeisens vorgegangene Krystallisation, sowie über die Wärmebehandlung von Flußeisen. Vf. erläutert seine Unters. an Hand von Beispielen, Analysendaten und Lichtbildern. Die Ätzprobe ist nicht nur auf Eisensorten beschränkt, sondern kann auch bei der Unters. von Cu und dessen Legierungen gut verwendet werden. (Mitt. K. Materialprüfg.-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 253—68. Dez. 1906. [23/1. 1907.] Charlottenburg.) GRITZ.

L. Moser, *Zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium*. Bezugnehmend auf die Publikation von CANTONI und ROSENSTEIN (S. 508) weist Vf. auf die von ihm bereits früher (Ztschr. f. anal. Ch. 43. 597; C. 1905. I. 405) ausgeführte ausführliche Unters. über diesen Gegenstand und die wichtige Tatsache hin, daß SS., in mäßiger Menge zugesetzt, eine Kompensation der durch die Verdünnung eingetretenen Verminderung der Resultate bewirken. (Chem.-Ztg. 31. 74. 23. I. [10/1.] Wien.) DÜSTERBEHN.

Ezio Comanducci, *Über eine neue Reaktion der Ameisensäure*. (Gas. chim. ital. 36. II. 793. — C. 1904. II. 1168.) ROTH-Cöthen.

H. D. Dakin, *Die Glyoxylsäurereaktion für Tryptophan, Indol und Skatol*. In einer früheren Arbeit (Journ. of Biol. Chem. 1. 271—78; C. 1906. I. 1779) beschrieb Vf. die Rk. von Glyoxylsäure mit Skatol, Indol und Tryptophan. In vorliegender Arbeit teilt Vf. eine Reihe von Vers. mit, um die Angaben ROSENHEIMS (Biochem. Ztschr. 1. 233) nachzuprüfen. Letzterer hatte gefunden, daß gewöhnliche Schwefelsäure mit einer Protein- oder Tryptophanlag. bei Ggw. einer Spur Formaldehyd eine typische ADAMKIEWICZsche Rk. geben. Reine Schwefelsäure gibt diese Rk. nur bei Ggw. eines Oxydationsmittels. ROSENHEIM glaubt das Auftreten der ADAMKIEWICZschen Rk. bei Benutzung gewöhnlicher Essigsäure oder Glyoxylsäure der Anwesenheit von Formaldehyd zuschreiben. Vf. stellte auf verschiedenste Weise reine Glyoxylsäure dar und fand, daß reinste Glyoxylsäure oder deren Salze mit Tryptophan die Farbenrk. geben, ebenso mit Skatol und Indol, und daß die Rk. genau so scharf ist als ROSENHEIMS Rk. Skatol erzeugt eine rosarote Färbung,

lie beim Verdünnen mit W. nicht verschwindet. Indol erzeugt einen dunkleren Farbenton, α -Methylindol eine schwächere Färbung. Calciumglyoxylat reagiert noch in einer Verdünnung von 1:200000 mit 0,0001 Thn. Tryptophan. Die Empfindlichkeit gegen Indol ist die gleiche, die Rk. gegen Skatol ist viel empfindlicher. 0,0001 Calciumglyoxylat geben mit einer Skatollsg. 1:1000000 noch eine positive Rk. Vf. bespricht noch die eintretenden Möglichkeiten, wenn Glyoxylsäure oder Formaldehyd und oxydierende Substanzen auf Tryptophan und Skatol einwirken. Journ. of Biol. Chem. 2. 289—96. 16/8. 1906. [Jan. 1907.] New-York. Lab. von Dr. HERTER.) BRAHM.

Ezio Comanducci, *Über den Oxydationsindex von Milch.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 813—15. — C. 1906. I. 1906.) ROTH-Cöthen.

H. S. Grindley u. H. S. Woods, *Die Chemie des Fleisches. V. Methoden für die Bestimmung von Kreatinin und Kreatin in Fleisch und Fleischpräparaten.* Im Verfolg früherer Arbeiten, die sich mit der Best. der Extraktivstoffe und der Proteide des Fleisches beschäftigten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1086; 27. 158; 28. 25 u. 469; C. 1904. II. 1635; 1905. II. 349; 1906. 1838) teilen Vf. in vorliegender Arbeit die Ergebnisse der Verss. mit, das Kreatin und das Kreatinin unter Benützung der FOLINSchen colorimetrischen Methode mit Hilfe des DUBOSQschen Colorimeters zu bestimmen. Nachstehende Versuchsanordnung hat sich bewährt zur Best. des Kreatins im Fleisch. 500 cem der Fleischextraktlg., deren Darst. in der früheren Veröffentlichung (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 858; C. 1905. II. 349) mitgeteilt wurde, werden auf 50 cem eingedampft, filtriert, mit h. W. gut ausgewaschen, 25 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl zugegeben und auf 10—15 cem eingelampft. Dann fügt man 50 cem W. und 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu und dampft wieder auf 10—15 cem ein. Nach dem Abkühlen wird auf 100 cem in einem Meßkolben aufgefüllt. Ein aliquoter Teil dieser Lsg. entsprechend 200 cem der ursprünglichen Extraktlg. wird in einem 500 cem-Meßkolben gebracht, 15 cem einer 1,2%-ig. Pikrinsäurelg. und 5 cem einer 10%-ig. NaOH-Lsg. zugegeben. Das Ganze wird gut umgeschüttelt und nach 5 Minuten langem Stehen auf 500 cem aufgefüllt und die Prüfung im Colorimeter ausgeführt. Dieselbe Methode wurde auch zur Unters. der Fleischextrakte des Handels angewandt. Vf. teilen noch eine Reihe von Tabellen mit, in denen der Kreatin- und Kreatiningehalt eine Reihe von Handelsfleischextrakten zusammengestellt ist. (Journ. of. Biolog. Chem. 2. 309—15. 26/10. 1906. Jan. 1907. Illinois. Chem. Lab. d. Univ.) BRAHM.

Georg Buchner, *Über die Verseifung des Bienenwachses.* BOHRISCH (Pharm. Zentr.-H. 47. 1065) unterscheidet leicht und schwierig verseifbare Wachsarten und begründet damit die verschiedene Verseifungsdauer. Vf. spricht sich dahin aus, daß sich die Verseifungsdauer nicht nach der Wachssorte richtet, sondern lediglich von dem Wassergehalt der zur Verseifung verwendeten alkoh. Kalilauge abhängig ist. Bei Anwendung von absol. A. zur Herst. der Lauge, und 96%-igem A. zur vorhergehenden Säurebest. ist bei jeder Wachssorte, selbst bei dem als schwer verseifbar geltenden Carnaubawachs, in einer Stunde vollständige Verseifung eingetreten. Vf. verwendet auf 3,6 g Wachs mindestens 35 cem $\frac{1}{2}$ -n. KOH und kocht eine Stunde lang unter Anwendung eines SOXHLETSchen App. als Rückflußkühler (die Lauge wird dadurch zeitweilig konzentrierter) auf dem Asbestdrahtnetz über freier Flamme. (Chem.-Ztg. 31. 126. 6/2. München.) GETZ.

K. von Buchka, *Anleitung für die Untersuchung von Trinkbranntweinen auf einen Gehalt an Denaturierungsmitteln.* Enthält genaue Vorschriften über die Aus-

führung der Unters. von Trinkbranntweinen hinsichtlich ihrer äußeren Eigenschaften und des Nachweises eines Gehaltes an *Holsgeist* (Aceton und Methylalkohol), sowie an *Pyridinbasen*. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 765—87. 15/12. 1906. Berlin. Techn. Prüfungsstelle des Reichsschatzamt.) **HAHN.**

Technische Chemie.

Wilh. Jos. Lenze, *Nochmals der Kammerapparat, ein neuer Essigbildner*. Vf. weist die Behauptung HELLERS (S. 677), der von ihm (Vf., vgl. S. 515) erfundene App. sei nicht neu, als unberechtigt zurück, da er ihm ebenfalls, und zwar erst 1899, patentiert worden sei. Zugleich stellt er einige andere Behauptungen HELLERS richtig. (Dtsch. Essigind. 11. 64—65. 22/2. [8/2.] Münster i. W.) **HAHN.**

Hermann, *Beitrag zur Kenntnis der Kalk-Magnesium-Orthosilicatreihe*. Vf. hat Verss. angestellt, einen Zusammenhang zwischen der Zus. der Mischung und den durch die Schmelze erhaltenen Silicaten, sowie den Einfluß der letzteren auf die Zerrieselungsgrenze (zerrieseln = zerfallen von Zementen) zu finden. Es wurden mehrere Schmelzungen von CaCO_3 , SiO_2 , u. MgO in wechselnden Verhältnissen in einem Koksgebläseofen unter stets gleichen Bedingungen ausgeführt. Die FF. der einzelnen Mischungen wurden mittels SEGERSchem Kegel im Gasgebläseofen bestimmt. Es zeigte sich, daß ein Zerrieseln der Schmelzen unter 18,75%, Mg_2SiO_4 Gehalt eintritt, und auf der B. des *feldspathigen* Minerals beruht. Bei mehr als 25%, Mg_2SiO_4 beginnt die Ausscheidung von *Monticellit*. Bei 50%, Mg_2SiO_4 findet sich nur *Monticellit*, während von 56,25%, an Mischkrystalle von *Monticellit* und *Forsterit* auftreten. Bei 75%, zeigen sich *Monticellit* und *Forsterit* in getrennten Krystallen. Steigt der Gehalt von Mg_2SiO_4 über 81,25%, so findet sich nur *Forsterit*. Vf. illustriert seine Verss. durch eine tabellarische Zusammenstellung u. Lichtbilder. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 246—52. Dez. 1906. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde W. Abt. 4.) **GRITZ.**

Auguste u. Louis Lumière u. A. Soyewetz, *Neue photographische Forschungen*. Vf. bringen einige in Lag. genügend haltbare Entwickler und Verss. über die Anwendungsgrenze von Fixierbildern. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 42—46. 27/1.) **GRITZ.**

Welwart, *Verfälschung von Naturschellack*. Vf. erhielt bei Unters. von angeblich natürlichem Schellack in Boraxlag. unl. Rückstände von 50—70%. In den wss. Auszügen ließen sich freie H_2SO_4 , Aldehyd und Phenol nachweisen. Es war daher Grund zu der Annahme gegeben, daß Kondensationsprodd. von Aldehyden und Phenolen, die das Aussehen von natürlichem Schellack zeigen, mit diesem zusammengeschmolzen waren. Für Appretur- u. Politzwecke erwiesen sich diese „Schellackersatzprodd.“ als vollkommen unbrauchbar. (Chem.-Ztg. 31. 143. 9/2 Wien.) **GRITZ.**

G. Dalén, *Flecke im Papier*. Vf. unterscheidet drei Gruppen von Flecken: 1. Flecke, die im auffallenden Licht dunkler, im durchfallenden heller, als das umgebende Papier sind (Harz- und Fettflecke, Schaumflecke, Sandflecke, Knoten, Fasern, Papierabfälle, Kalk, Stärke usw.). — 2. Flecke, die im auffallenden wie im durchfallenden Licht dunkler, als das umgebende Papier sind (Eisen-, Bronze-, Blei-, Farbenflecke, Fasern, Holzstoff, Hanf, Flachs, Pilsflecke usw.). — 3. Flecke,

ie im Rohpapier nicht sichtbar sind, aber bei dessen Weiterverarbeitung auftreten (Fasernoten, Salfit, Ohlerkalk, Stärke, Harz, Fett, Sand, Holzschliff usw.). Vf.örtert die einzelnen Gruppen ausführlich und bringt einen *Nachweis der Art der Flecke*. Bei der Behandlung mit A. u. Ä. verschwinden Fett u. Harz enthaltende Flecke entweder vollständig oder verlieren an Durchsichtigkeit. Leimflecke sind ll., Teerfarben laufen bei der Alkoholbehandlung aus. Ein zurückbleibender weißer Kern kann Gips oder Sulfat sein. Ersteren erkennt man u. Mk., letzteres mittels Jodstärke. Fe wird durch die Berlinerblauk., Stärke mittels Jodlsg. nachgewiesen. Auf freies Cl, besw. Chlorkalk prüft man mit KJ und Stärke oder mit WURSTERS Di-Lsg. Zum Nachweis der Rh. der Flecke dienen Lackmus, Methylorange und Phenolphthalein. Zum Nachweis nicht unmittelbar bemerkbarer Fehler präpariert Vf. das Rohpapier mit einem lichtempfindlichen Ag-Salz; zeigen sich dann keine Flecke, so wird es nach der Belichtung entwickelt u. fixiert. Auch Dämpfen des Papiers mit A., Ä., Terpentin, HCl, HNO₃, J, Br usw. läßt vorher nicht bemerkbare Fehler erkennen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 235—45. Dez. 1906. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde W. Abt. 3.) GEITZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 179915 vom 9/11. 1904. [3/1. 1907].

Gustav Fritzsche, Strzebowitz bei Schönbrunn (Österr.-Schlesien), *Verfahren zur Herstellung von Kunsthefe für die Spirituszerzeugung*. Um eine kräftige Gärung und damit eine größere Ausbeute an Alkohol als bei dem bisherigen bloßen Zusatz von Formaldehyd zu dem Hefegut zu erzielen, wird nun ein Gemisch aus *Formaldehyd* und *Milch* zugegeben.

Kl. 6a. Nr. 179847 vom 12/5. 1906. [24/12. 1906].

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, *Verfahren der Essigbereitung unter Verwendung von Metallsalzen*. Um eine kräftige Entw. der Oxydase durch die *Essigpilze* und damit eine gesteigerte Ausbeute an *Essig* zu erzielen, werden dem Essiggut als *Nährsalze* der *Essigpilze Eisen-* oder *Mangansalze*, am zweckmäßigsten als Sulfate, im besonderen *Eisensulfat* zugesetzt.

Kl. 8a. Nr. 179698 vom 21/1. 1905. [11/12. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166350 vom 12/5. 1904; vgl. C. 1906. I. 416.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zum gleichseitigen Wasserdichtmachen und Färben von Pflanzensubstanzen*. Um bei dem Verf. des Hauptpatents gleichseitig ein Färben der Fasern zu erzielen, werden nun der Imprägnierungslösung geeignete Farbstoffe, besonders direkt färbende *Baumwollfarbstoffe* zugesetzt. Auch kann man den Farbstoff dem zur Imprägnierung dienenden Stoffen direkt zusetzen. Auch kann man z. B. auf diese Weise Papier-, Papp- oder Filzbrei behandeln und dann erst aus demselben wasserdichte und gefärbte Bogen oder Platten zu Papier, Blättern, Filstafeln etc. formen.

Kl. 8a. Nr. 179881 vom 22/6. 1905. [4/1. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren*. An Stelle der bisher zum Färben der menschlichen Haare

benutzten, die Haut reizenden und Dermatitis erzeugenden Diamine und Aminoxyverb. der Benzolreihe, wie p- und m-Phenylendiamin, p-Aminophenol, Methyl-p-aminophenol und p-Aminodiphenylamin, sollen nunmehr die *Sulfosäuren* der genannten Körper, welche diese Übelstände nicht zeigen, und zwar im besonderen die *Monosulfosäuren des p-Phenyl- und des p-Toluylendiamins, des o- und p-Aminophenols, des p-Aminodiphenylamins* und seiner Homologen bei Ggw. oder Abwesenheit oxydierender Agenzien verwendet werden.

Kl. 8m. Nr. 179893 vom 26/3. 1905. [4/1. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Fixieren des aus β -Methylanthrachinon, bzw. aus in der Seitenkette halogenisierten β -Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsprodukts auf der Faser. Diese neuen, wahrscheinlich durch Zusammenschluß zweier Moleküle *Methylanthrachinon* entstehenden Prodd. lassen sich nicht nur zur Herst. neuer Farbstoffe (Sulfosäuren), sondern auch zum Färben und Drucken pflanzlicher Faserstoffe verwenden, und zwar zum Färben, indem man sie mit alkal. Küpungsmitteln küpt und aus der Küpe auffärbt, oder zum Drucken, indem man es mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, bzw. indem man das Kondensationsprod. mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passiert.

Kl. 8n. Nr. 180069 vom 29/7. 1903. [10/1. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Drucken mit Indanthren und Flavanthren. Es hat sich gezeigt, daß die Fixierung der genannten Küpenfarbstoffe ebenso wie beim *Indigodruck nach Pat. 173878* besser als bisher durch Anwendung der haltbaren *Hydronulfitverb. des Pat. 165280* (vgl. C. 1905. II. 1752) bei Ggw. starker ätzender Alkalien gelingt.

Kl. 10a. Nr. 179814 vom 24/6. 1903. [17/12. 1906].

H. Luedicke, Prostkergerut b. Marggrabowa, O.-Pr., Verfahren zur Herstellung von Torfbriketts. Bei diesem Verf. zur Herst. von *Torfbriketts* werden durch hohe Wärme die Faserzellen des Torfes gesprengt u. die harsigen Bestandteile erweicht, um als Kitt für die Torfteilchen zu dienen. Zu diesem Zweck wird der Torf in einer geschlossenen Kammer auf etwa 125° erhitzt, wodurch der Torf in eine breiige M. verwandelt wird, und die einzelnen Torfteilchen durch die gleichzeitig erweichenden harsigen Bestandteile überzogen u. verkittet werden, ohne daß eine Carbonisierung des Torfes eintritt, und die harsigen Bestandteile sich verflüchtigen. Sofort nach der Erhitzung wird die Torfmasse unter Luftabschluß — um Entzündungen zu vermeiden — in der üblichen Weise brikettiert; die danach erhaltenen Briketts sind unaufnahmefähig für W.

Kl. 12a. Nr. 180115 vom 25/3. 1905. [5/1. 1907].

Charles Louis Prache und Charles Gustave Victor Bouillon, Paris, Verfahren zur Konzentration von Flüssigkeit. Dieses Konzentrationsverfahren für Fl. besteht darin, daß die Fl. innerhalb einer einzigen Kammer eine beliebige Anzahl Röhrenbündel verschiedene Male und der Reihe nach durchströmt, u. alle Röhrenbündel gleichzeitig durch die Dämpfe beheizt werden, die aus der in den einzelnen Röhren der Röhrenbündel sd. Fl. aufsteigen, von denen die Dämpfe beständig abgesaugt und nach erfolgter Kompression in eine einzige Heizkammer gedrückt werden, in der sie die von der zu konzentrierenden Fl. durchflossenen Röhrenbündel umspülen.

Kl. 12h. Nr. 179825 vom 1/4. 1906. [29/12. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170585 vom 10/7. 1904; vgl. C. 1906. II. 184.)

Aktieselskabet det Norske Kvælstofkompagni, Christiania, Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme. Es hat sich ergeben, daß, wenn die scheibenförmige Flamme eines elektrischen Ofens nach System BIRKELAND (s. nachstehend) einer unsymmetrischen Magnetisierung ausgesetzt wird, die Flamme zu einer gewölbeförmigen Fläche sich zusammenzieht, deren konkave Seite nach derjenigen Seite gerichtet ist, welche die kräftigste Magnetisierung aufweist.

Diese Eigentümlichkeit der Flamme wird nun zur Ausbildung eines Ofens verwertet, welche eine besonders innige Berührung der Flamme mit den zu behandelnden Gasen ermöglicht. Dies wird dadurch erzielt, daß das Gas gegen die konkave Seite einer solchen Flamme eingeblasen wird, so daß sich die Lichtbogenfläche dadurch mehr oder weniger flach richtet, d. h. die Flamme wird durch den Luftdruck gezwungen, eine mehr oder weniger ebene Form anzunehmen. Die Flamme fängt also wie ein Schirm die Luft auf, u. eine Ablenkung des Luftstromes in seitlicher Richtung wird nicht stattfinden.

Kl. 12h. Nr. 179882 vom 5/4. 1903. [10/1. 1907].

Kristian Birkeland, Christiania, Verfahren zur Durchführung endothermisch verlaufender Reaktionen in Gasen und Gasmischungen unter Anwendung des verbreiterten elektrischen Lichtbogens. Das magnetische Feld besitzt bekanntlich die Eigenschaft, auf elektrische Entladungen eine ablenkende Kraft ausüben u. leuchtende Entladungen zu verbreitern, und PLÜCKER hat auch bereits nach POGG. Annalen 113. 268, die Einwirkung eines derartig verbreiterten Lichtbogens auf Luft beobachtet. Er hat nämlich den verbreiterten Lichtbogen im luftverdünnten Raum auf kleine Mengen Luft einwirken lassen, die er nach und nach in den Raum eingelassen hat u. dabei das Auftreten von braunen Dämpfen bemerkt, woraus auf die stattgehabte B. nitroser Gase zu schließen war. Es läßt sich nun durch die Wrkg. eines kräftigen Magnetfeldes auf einen Lichtbogen eine elektrische Flamme herstellen, deren Volumen das der von einem Magneten nicht beeinflussen Flamme um mehrere hundert Male übertrifft, indem bei geeigneter Wahl der Verhältnisse der Lichtbogen derart verbreitert wird, daß statt einer Emission lediglich zwischen den Spitzen der Elektroden eine fast über die ganze im magnetischen Felde befindliche Länge der Elektroden verteilte Emission stattfindet. Das Wesen des vorliegenden Verf. besteht nun darin, daß die einen solchen verbreiterten Lichtbogen aussetzenden Gase durch einen Raum hindurchgeführt werden, welcher von einem derart verbreiterten Lichtbogen erfüllt ist. Eine derartige Flamme ist sehr stabil, und man kann daher einen kräftigen Strom von Luft durch die Flamme oder an derselben dicht vorbei blasen, ohne die Flamme zu stören; es entsteht hierdurch ein konstanter Strom nitroser Gase. Hierin liegt ein Unterschied gegenüber den Verss. von PLÜCKER, bei welchen die Luft nicht beständig und außerdem noch bei Unterdruck durch den verbreiterten Lichtbogen hindurchgeführt und demnach auch nicht nitrose Gase in konstantem Strom abgeführt werden. Es soll noch bemerkt werden, daß — was äußerst wichtig ist — die Elektroden bei dieser Entladungsweise keine derartige Erhitzung erleiden, daß deren Erhaltung auf Schwierigkeiten stößt. Der zur Ausführung des Verf. dienende elektrische Ofen ist daher gekennzeichnet durch einen zwischen den Polen eines starken Elektromagneten angeordneten flachen Reaktionsraumes, der sich in einer Ebene senkrecht zur Achse des Magnetfeldes gleichmäßig erstreckt, derart, daß fast

der ganze Raum, der von den zu behandelnden Gläsern durchstrichen wird, von der an den im Magnetfelde angeordneten Elektroden gebildeten Flamme angefüllt wird.

Kl. 12^a. Nr. 180926 vom 12/10. 1904. [15/2. 1907].

Andreas Georg Goldsobel, St. Petersburg, *Verfahren zur Darstellung von 9,12-Diketostearinsäure*. Wird die durch Auflösen von *Ricinstearolsäure* in konz. Schwefelsäure erhaltene 9,12-Ketooxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_4$, in Eisessigglg. mit Chromsäure oxydiert und die erhaltene grüne Lsg. in W. gegossen, so erhält man einen weißen, amorphen Nd., der hauptsächlich aus 9,12-Diketostearinsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, besteht. Durch Auskochen mit W. und Krystallisation aus Eg. erhält man die 9,12-Diketostearinsäure in reinem Zustande als weiße, glänzende Blättchen vom F. 98,5°, die in W. unl., in k. A., Ä., Bzl. und Eg. swl., dagegen in warmem A. und Bzl. all. sind. Die Salze der 9,12-Diketostearinsäure sind mit Ausnahme der in W. swl. Alkali- und Ammoniumsalse in W. unl. Die 9,12-Diketostearinsäure verhält sich als eine 1,4-Diketonsäure. Von ihren Derivaten sind dargestellt worden:

Das Dioxim, F. 113—114°, und das Pyrrolderivat,
$$\begin{array}{c} \text{CH}—\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \end{array}$$

Kl. 30^a. Nr. 178878 vom 1/12. 1905. [23/11. 1906].

A. Flüge, Hannover, *Verfahren zur Herstellung reinen Eisencarbonats*. Die Darst. beruht auf der Erkenntnis, daß die *Alkalibicarbonats gepulvertes Eisensulfat* in konz. Anreibung mit *Glycerin* oder *Zuckerlösung* in der Kälte vollständig in *Eisencarbonat* unter B. von Alkalisulfat umzusetzen vermögen. $\text{FeSO}_4 + 2\text{KHCO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Die Bicarbonats können dabei zum Teil durch die Carbonats ersetzt werden, auch ist die Luft möglichst auszuschließen, was durch Vorbehandlung des Bicarbonats und des Eisensulfats mit CO_2 erreicht wird. Die Trennung des Eisencarbonats vom Alkalisulfat geschieht durch Herauslösen des letzteren mittels kohlenensäuregesättigten W. und Zentrifugieren.

Kl. 30ⁱ. Nr. 178692 vom 28/2. 1906. [19/11. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Imprägnierung von Baumwollstoffen mit Methylenditanmin*. Die direkte B. von *Methylenditanmin* (*Tannoform*) auf der Baumwollfaser durch nacheinander erfolgendes Behandeln des letzteren mit *Tanninlösung* und *Formaldehydlösung* führt zu keiner dauerhaften Imprägnierung, wie bei der Wollfaser, da schon beim Waschen der mit Tannin getränkten Baumwolle alles Tannin ausgewaschen wird. Will man daher eine Fixierung des Tannoforms auf der Baumwolle erzielen, so darf man die tanningetränkte Faser nicht auswaschen, sondern muß sie direkt trocknen, mit einer *Beize*, z. B. *Brechweinstein*, behandeln oder mit einem *basischen Farbstoff* färben und hierauf der Einw. der sauren Formaldehydlg. unterwerfen. Solche Baumwollstoffe sind z. B. als *Fußlappen* für Soldaten sehr geeignet. Sie können ohne weiteres mit h-Seifenlg. gereinigt werden; durch die Einw. des *Schweißes* wird langsam wieder Formaldehyd u. Tannin abgespalten, die auf die Epidermis desinfizierend und adstringierend wirken.

Kl. 39^b. Nr. 178644 vom 18/8. 1904. [19/11. 1906].

Marie-Joseph-Roger Teillard Rancilhac de Chasselles, Abbeville, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes*. Ein Glasersatz wird erhalten, indem man *Viscose* in dünner Schicht auf *Verstärkungseinlagen*, wie *Gewebe* aus *Baumwolle*, *Jute*, *Hanf*, *Seide*, *Wolle*, *Roßhaar*, aber auch *Metallgeflechte* zum Gerinnen und zur Trockene bringt. Die Einlagen werden vor dem Eintauchen in die Vicoselg. zweckmäßig mit einem Anstrich eines Lösungsmittels der Viscosese versehen, um ein besseres Anhaften der plastischen M. zu bewirken.

Kl. 39b. Nr. 178944 vom 23/4. 1904. [23/11. 1906].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der britischen Anmeldung vom 22/5. 1903. anerkannt.)

Henry Wilmot Cave-Browne-Cave, Piccadilly, England, *Verfahren, um Celluloid plastisch zu machen*. Das zur Erreichung der Plastizität erforderliche Erweichen des *Celluloids* wird dadurch erzielt, daß man die Celluloidplatten den Dämpfen einer aus *Alkohol* und *Holsgeist* bestehenden Mischung, in welcher auch *Campher* aufgelöst sein kann, aussetzt.

Kl. 40a. Nr. 177964 vom 29/6. 1905. [12/11. 1906].

The Mond nickel company, limited, London, *Verfahren zur Behandlung von Nickelsonen und anderem nickelhaltigen Gut mit Kohlenoxyd*. Es wurde gefunden, daß die Ausbeute an *Nickelcarbonyl* nach dem Verf. des Pat. 95417 (vgl. C. 98. I. 966) am höchsten ist, wenn man die Einwirkungstemperatur bei der Behandlung von *Nickelsonen* etc. mit *Kohlenoxyd* möglichst genau auf 40–50° hält, was gemäß vorliegender Erfindung dadurch geschieht, daß ein *Kühlmittel* durch Gänge der Verflüchtungsvorrichtung geleitet, über die das Gut geführt wird.

Kl. 42i. Nr. 178136 vom 19/1. 1906. [17/11. 1906].

Albert Buntell, Santiago de Chile, *Quecksilberluftpumpe nach Sprengel*. Das *Fallrohr* der in Kombination mit einer Wasserstrahlpumpe arbeitenden *Sprengel'schen Luftpumpe* wird leicht zerschlagen. Um dies zu vermeiden, ist am unteren Teil des Fallrohres ein Luftauführungsröhrchen angebracht, welches fortwährend etwas Luft eintreten läßt, so daß das Quecksilber stets auf ein elastisches Luftkissen fällt, welches die Kraft seiner Schläge bricht. Um das Eindringen von Staubteilchen zu verhindern, ist das Luftauführungsröhrchen durch ein Luftfilter, Kork oder dergleichen verschlossen.

Kl. 42i. Nr. 178137 vom 13/2. 1906. [22/11. 1906].

Wolfgang Brendler, Zittau, *Ablesevorrichtung für Büretten und ähnliche Meßinstrumente*. Die Vorrichtung besteht aus einem mittels federnder Klammern an der Bürette zu befestigenden, den Durchmesser der letzteren besitzenden Zylindersegment, auf welchem ein oder mehrere in der Längsrichtung verlaufende dunkle Streifen auf hellem Grunde angebracht sind. Durch Brechung erscheinen die dunklen Vertikalstreifen unterhalb des Flüssigkeitspiegels breiter u. weiter auseinander gezogen. Die scharfe Einschnürung der Streifen an der tiefsten Stelle des *Meniscus*, der bei benetzenden, durchsichtigen Fl. hier als dunkle, nach unten sich verbreiternde, halbmondförmig gekrümmte Linie erscheint, gestattet eine sehr bequeme u. scharfe Ablesung des Standes des Flüssigkeitspiegels im Meßinstrument.

Kl. 42i. Nr. 178710 vom 13/3. 1905. [17/11. 1906].

Leo Löwenstein, Aachen, *Apparat zur Analyse von Gasgemischen durch Diffusion*. Dieser App. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch durch eine allein für den zu bestimmenden Bestandteil durchlässige Wand von einem evakuierten Gefäß getrennt ist, so daß das zu bestimmende Gas bis zu einem Druck in das evakuierte Gefäß hineindiffundiert, der seinem Partialdruck im Gemische gleich ist. Besonders ist der App. zur Best. von *Wasserstoff* u. *Kohlenoxyd* in brennbaren Gasen, wie *Generator-*, *Dauergas* etc. verwendbar; als durchlässige Wand dienen solche aus Metall wie *Palladium*, die gewöhnlich auf eine höhere Temperatur gebracht werden. Das mit dem Manometer verbundene Gefäß wird dann aus dem betreffenden Metall hergestellt und während der Beobachtung erhitzt.

Kl. 53a. Nr. 178343 vom 15/8. 1903. [12/11. 1906].

Garantol-Gesellschaft, m. b. H., Dresden, Verfahren zum Konservieren von Eiern. Um beim Konservieren von Eiern mittels Calciumhydroxydgl. das Angreifen der Eierschale durch die Konservierungsfüssigkeit zu verhindern, werden der letzteren an Stelle der bisher hiersu benutzten Stoffe, wie Kochsalz, kohlensaures Calcium u. Magnesiumcarbonat nunmehr *Eierschalen* oder deren Bestandteile (Calcium-, Magnesiumcarbonat, Magnesium- und Calciumphosphat) zugesetzt.

Kl. 53a. Nr. 177881 vom 12/8. 1905. [12/11. 1906].

Adonis Dubuissan, Brüssel, Vorrichtung zur Wiederherstellung von in ihre Bestandteile zerlegter natürlicher Butter. Die fl. Butter wird mit Eiswasser innig gemengt, worauf die Butterkrystalle in eine Art Setzapp. von dem W. getrennt werden. Durch die plötzliche Abkühlung der in Form eines zerstäubten Strahles mit dem Eiswasser in innige Berührung gebrachten fl. Butter wird eine Granulation der Butter verhindert, und wird ihr die natürliche Struktur und Feinheit wiedergegeben.

Kl. 53a. Nr. 178951 vom 22/6. 1905. [26/11. 1906].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der schwedischen Anm. vom 23/6. 1904 anerkannt.)

Axel Silfverling und Franz Zacharias Franzén, Stockholm, Verfahren zum Sterilisieren von Flüssigkeiten, besonders von Milch und Rahm, mittels Wasserstoff-superoxyds oder eines anderen Keimgiftes. Es wurde gefunden, daß die Sterilisierung der Milch oder des Rahms mittels Wasserstoffsuperoxyd od. dgl. am sichersten erzielt wird, wenn die Vermischung mit letzterem in einer Zentrifuge, besw. auf dem Regulierschwimmer einer solchen vorgenommen wird.

Kl. 53a. Nr. 178897 vom 15/7. 1904. [19/11. 1906].

Gustav Wendt, Steglitz bei Berlin, Verfahren zur Verbesserung des Röstens und des Aufschließens von Kakaobohnen. Das Rösten und Aufschließen der Kakaobohnen soll wesentlich verbessert werden, wenn die Bohnen vor dem Rösten mit Kalkmilch oder Kalkwasser (Calciumhydroxyd) kräftig gewaschen u. auch während des Röstens mit Kalkwasser behandelt werden.

Kl. 53a. Nr. 179261 vom 10/7. 1904. [28/11. 1906].

G. E. Marsmann, Hamburg, Verfahren zur Gewinnung von trockenem, reinem, genuinem Milcheiweiß. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß das aus bei mäßiger Temperatur eingedickter Milch in bekannter Weise mit Ammoniumsulfat oder anderen ähnlich wirkenden Mitteln ausgefällte, noch feuchte, breiartige Eiweiß auf die mit Leinwand od. dgl. überzogene Oberfläche einer gelochten, z. B. aus engmaschigem Draht bestehenden Hohltrommel aufgestrichen wird, die sich zweckmäßig um eine wagerechte Achse dreht u. mit gebranntem Kalk gefüllt ist. Nach dem Austrocknen werden die aufgestrichenen Eiweißstoffe durch Anfeuchten mit W. auf der Trommel ausgewaschen. Der in der Trommel befindliche gebrannte Kalk bewirkt eine geregelte gleichmäßige Wasserentsziehung unter Vermeidung der Wasserabgabe an die Außenluft. Hierdurch wird erreicht, daß das Eiweiß in der quellbaren Form bleibt.

Kl. 53k. Nr. 178535 vom 24/11. 1905. [13/11. 1906].

Max Lorenz, Berlin, Verfahren zur Herstellung von eiweißreichem Brot. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß ein Gemisch von Eiweiß, alkal. Salzen (Bakteriennährsalzen) und mehthaltiger Trockenhefe durch Anrühren mit W. und

Erwärmen auf Brutttemperatur zunächst unter dem fördernden Einfluß der künstlich erhöhten alkal. Rkk. einer alkal. Fermentation durch Bakterien u. dann einer sauren Hefegärung unterworfen wird, um nachher mit Mehl wie üblich verbacken zu werden.

Kl. 64a. Nr. 178740 vom 20/12. 1905. [17/11. 1906].

Heinrich Göckel, Berlin, *Gummistopfen*. Um an dem teuren Gummi zu sparen, besitzt dieser Gummistopfen eine nach außen allseitig abgeschlossene Aushöhlung, welche mit Gummiresten, Faserstoffen, Korkmehl, Papiermasse oder ähnlichen sammendrückbaren, festen oder pulverförmigen oder auch mit fl. oder bei mäßiger Temperatur fl. Stoffen, wie Wachs, Paraffin od. dgl. ausgefüllt ist.

Kl. 78c. Nr. 176072 vom 27/4. 1905. [11/10. 1906].

Heinrich Hermann, Köln-Nippes, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen*. Zur Herst. von sicher zu handhabenden u. gegen Schlag u. Stoß unempfindlichen Sprengstoffen in plastischer und körniger Form, insbesondere von Nitroglycerin- und Chloratsprengstoffen, werden dem Nitroglycerin, bezw. den Chloraten oder Mischungen dieser Körper mit anderen Sauerstoff- u. Kohlenstoffträgern Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Aminen oder Aminophenolen, wie Anhydroformaldehydanilin, zugesetzt. Die Kondensation kann auch gleich in Ggw. des Nitroglycerins und event. der Sauerstoffträger vorgenommen werden, wodurch dann gleich ein inniges Gemenge der wirksamen Körper, welches kein Nitroglycerin abgibt, erhalten wird. Auch kann bei der Darst. von Chlorsprengstoffen die Anhydroformaldehydverbindung mit Körpern von Säurecharakter, z. B. *Harsen*, *Pikrinsäure* usw. verschmolzen werden, worauf diese Schmelze in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Terpentin, gel. und diese Lag. mit Chloraten vermischt wird.

Kl. 79c. Nr. 178962 vom 30/9. 1905. [20/11. 1906].

Robert Liebig, Bremen, *Verfahren zur Entnicotinisierung von Tabak*. Um das Nicotin aus Tabak zu entfernen, wird dasselbe zunächst zwecks Freimachung des Nicotins aus seinen Verbb. mit Alkalien behandelt und sodann der Einw. der *Luftleere* ausgesetzt. Nachher wird der Tabak, um ihn wieder biegsam zu machen, wieder mit aus W. von gewöhnlicher Temperatur entstehenden Dämpfen angefeuchtet.

Kl. 80b. Nr. 179037 vom 28/2. 1904. [23/11. 1906].

Ludwig Weiss, Budapest, *Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels aus Calciumsulfat und Magnesiumsulfat*. Zwecks Verwertung des bei der Gewinnung von Kohlensäure für die Selterswasserbereitung aus Dolomit und Schwefelsäure entfallenden Schlammes wird ein Teil des getrockneten Rückstandes auf Rotglut gebrannt, der andere ohne weitere Vorbehandlung zu feinem Mehl gemahlen und beide Mehlsorten event. unter Beigabe von gebranntem Magnesit oder gebranntem Calcit vermengt. Beim Gebrauch wird das neue Bindemittel mit W. angerührt u. in der üblichen Weise verwendet.

Kl. 85c. Nr. 179012 vom 5/3. 1905. [30/11. 1906].

Adolf Girke, Helmsdorf, *Verfahren zur Reinigung von durch organische Stoffe verunreinigten Abwässern, besonders solchen von Zuckerfabriken*. Die Verbesserung besteht sich auf das bekannte Verf. der Reinigung von Zuckerfabrik- u. ähnlichen Abwässern durch Vergärung und besteht im wesentlichen darin, daß die Abwässer zunächst in bekannter Weise einer Vorgärung unterworfen, den Teichen für die Nachgärung jedoch erst dann zugeleitet werden, nachdem ihnen auf dem unmittel-

baren Wege zwischen Vor- und Nachgärungsteichen Kalk vorteilhaft in Milchform und gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig mittels Luftgebläses große Luftmengen zwecks schneller und inniger Mischung der Abwässer mit dem Kalk und ihrer durchweg gleichmäßigen Neutralisierung zugeführt worden sind, daß ferner die im sauren Zustande aus den Nachgärungsteichen abfließenden Wässer in an sich bekannter Weise mit Fällungsmitteln versetzt, mit diesen zweckmäßig ebenfalls mittels Luftgebläses innig vermischt, in Absetzteichen geklärt und schließlich durch Erdfilter filtriert werden.

Kl. 85e. Nr. 179276 vom 14/10. 1903. [30/11. 1906].

Wilhelm Rothe & Comp., Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Abwässern*. Das neue Verf. bezweckt, den Kohleverbrauch des bekannten *Kohlebreiverfahrens* herabzusetzen. Zu dem Zwecke bringt man die in den Abwässern schwebenden Stoffe in Form von Schlamm zur Abscheidung und mischt letzteren sofort nach seiner Gewinnung mit einem Brei aus *Kohle*, erforderlichenfalls unter Zusatz eines *Salzes der Schwermetalle*, wonach sich von selbst eine Trennung des in ihm enthaltenen W. von festen Stoffen vollzieht. Der so gewonnene Schlamm fault nicht, ist verhältnismäßig trocken und ist sowohl zur Verbrennung, als auch zur Erzeugung von *Leucht- oder Kraftgas* geeignet. Das vom Schlamm bei dessen Abscheidung restierende W. kann meist direkt in die Flußläufe abgelassen werden.

Bibliographie.

Baur, E., Kurzer Abriss der Spektroskopie u. Colorimetrie. Leipzig 1907. gr. 8. VIII u. 122 SS. mit 29 Figuren. Mark 6.

Blyth, A. W. and M. W., *Poisons; their Effect and Detection*, 4. edition, rewritten and enlarged. London 1906. 8., 804 pg. cloth. Mark 21,80.

Van Deventer, C. M., *Physikalische Chemie für Anfänger*. Mit Vorwort von J. H. VAN'T HOFF. 3. Auflage, besorgt von E. Cohen. Leipzig 1907. 8. XX u. 163 SS. mit 4 Figuren. Leinenband. Mark 4.

Findlay, A., *Einführung in die Phasenlehre u. ihre Anwendungen*. Deutsch von G. Siebert. Leipzig 1907. gr. 8. VII u. 224 SS. mit 1 Tafel u. 134 Figuren. Mark 10.

Guthrie, A., und Birkenbusch, L., *Praktische Anleitung zur Gewichtsanalyse*. Erlangen 1907. 8. VIII und 76 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 2.

Hartwig, T. J., *Einführung in die praktische Physik in gemeinverständlicher Darstellung*. Band II: *Physik des Äthers (Licht u. Elektrizität)*. Stuttgart 1907. 8. 187 SS. mit 1 Farbendrucktafel u. 166 Figuren. Mark 1.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1907, 198 und 187 SS. mit 1 Farbendrucktafel und 316 Fig. Leinenband. Mark 3.

Zeitschrift für die Chemie und Industrie der Kolloide. Technische und wissenschaftliche Rundschau für alle Industrien, welche mit anorganischen u. organischen Kolloiden arbeiten. Herausgegeben von R. Dittmar. Dresden. Lex. 8. — Jahrgang 1: Juli 1906—Juni 1907 (12 Hefte). Mark 12.

Zeigmondy, R., *Über Kolloidchemie, mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide*. Leipzig 1907. 8. 46 SS. mit 2 Farbendrucktafeln. kart. Mark 2.

- Klasse**
 22f. A. 12498. Rote Farblacke, Verfahren zur Herstellung —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 20/10. 1905.
 22g. L. 22852. Bindemittel für Künstlerfarben. Karl Lupus, München. 28/3. 1906.
 39b. B. 43590. Grassummi, Verfahren zur Gewinnung von — und ähnlichen Gummisorten. A. Bourdes, Paris. 9/7. 1906.
 39b. B. 22871. Kautschuk, Guttapercha und Salata, Verfahren zur Gewinnung von —. D. Sandmann, Berlin. 1/6. 1906.
 40a. G. 21626. Metalle, Verfahren zur Gewinnung von — in hochherhittem flüssigen Zustande unter Bildung leichtflüssiger Schmelze aus Metallsauerstoff-, Metallschwefel- oder Metallhalogenverbindungen oder Gemengen dieser Stoffe mit Reduktionsstoff nach Art des Aluminiumthermita. Th. Goldschmidt, Offene Handelsgesellschaft, Essen a. Ruhr. 22/7. 1905.
 48d. L. 22810. Aluminiumgegenstände, Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emallieren von — durch Einwirkung von Säuren und Alkalien; Zus. z. Pat. 169645. Dr. Albert Lang, Karlsruhe. 20/6. 1906.
 49i. S. 22590. Tantalmetall, Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus —. Zus. z. Pat. 158826. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 26/3. 1906.
 11. März 1907.
 12i. V. 6788. Salpetersäure, Verfahren zur Darstellung hochkonzentrierter —. Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. 10/9. 1906.

- Klasse:**
 21f. S. 22814. Legierungen des Wolframs, Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus — mit anderen schwer schmelzbaren Metallen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 19/5. 1906.
 22a. B. 43186. Monoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/5. 1906.
 22a. B. 22297. Monoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Josef Rohner, Basel. 10/2. 1906.
 40a. B. 39592. Bleiraffinierung, Verfahren zur Verarbeitung von Anodenschlamm der elektrolytischen —. Anson Gardner Betts, Troy, V. St. A. 28/3. 1906.
 40a. B. 41861. Metalle, Verfahren zum Raffinieren von — durch metallisches Calcium. F. Brandenburg, Lendersdorf b. Dören, u. Dr. A. Wiens, Bitterfeld. 4/11. 1906.
 40b. W. 24719. Legierung von Wolfram mit Kupfer-Zinn, Verfahren zur Herstellung einer homogenen — unter Zusatz des Wolframs in Form von Phosphor-Wolfram. Richard Beauchamp Wheatley, Barnsbury, Engl. 6/11. 1906.
 58d. W. 26010. Kaffeebohnen, Verfahren zur Herstellung —. Kaffee-Handels-Akt.-Ges., Bremen. 18/7. 1906.
 57b. G. 22291 u. T. 11618. Silberbilder, Verfahren zur Umwandlung von — in reine Farbstoffbilder unter Anlagerung von organischen Farbstoffen an die das Bild bildenden Metallverbindungen. Dr. Arthur Traube, Charlottenburg 20/12. 1906. u. 15/5. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
 (Fernsprecher Amt VI 2619)
 und in Wien IX, Hoerlgaasse 5 (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11,
 offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

- Beilstein**, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. *M* 20.—
 — dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbd. (208 *M*) *M* 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—82. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. *M* 780.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 *M*) *M* 84.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 *M*) *M* 86.—
 — Handbuch d. anorg. Chemie. 4 Bde. in 5 Teilen. 1892—1904. Hfzbd. (181 *M*) *M* 105.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. . Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. *M* 48.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbd. (211 *M*) *M* 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 *M*) *M* 105.—
 — dasselbe geb. in Hfzbdn. *M* 118.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4^o. 1881. (Ldpr. 260 *M*) *M* 40.—
 — Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8. 1887—1905. Hfzbd. (335 *M*) *M* 240.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 *M*) *M* 10.—
 — Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 *M*) Hfzbd. u. br. *M* 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.**

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmachines
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u.-Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Kührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trock-
schränke u.-Trock-
apparate
Vorwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglichster und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

**Sämtliche Rohmaterialien für die chemische
und chemisch-technische Industrie.**

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form.

[142]

Königliche Technische Hochschule zu Danzig

(Danzig-Langfuhr, Gosslerallee).

[143]

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1907 finden vom 1. März bis 21. April 1907 statt. Beg. der Vorlesungen Ende April 1907. Das Progr. wird vom Sekretariat gegen Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg., versandt. Der Rektor.



**Knet- & Misch-
Maschinen**

für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie.

Draiswerke
G.m.b.H.
Mannheim-Waldhof.

[127]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik.

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke.

[145]

Braunstein bis 95% Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke.
Arnstadt i. Th. [134]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karstr. 11

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Zeller (L.), Ablesevorrichtung für Thermometer, Büretten etc. 921.
Wasmer (E.), Selbsttätiger Filterfüllapparat 921.
von Reden (U.), Quecksilberluftpumpe 921.
Seyewetz (A.) u. Polzat, App. zur Darst. von O 922.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Traube (L.), Volumen, Valenz und Lichtbrechung. Die Refraktionsstere 923. — Ammonisierte Stoffe 924.
Mc Crea (B. H.), Ableitung aus der Van der Waalschen Formel 924.
Bilts (W.), Hydrate in wa. Lsg. 925.
Müller (W. J.) und Koenigsberger (J.), Optische und elektr. Messungen an der Grenzsicht Metall—Elektrolyt 925.
Trautz (M.), Photochemie 925.
Carter (E.), Energie der Röntgenstrahlen u. der erzeugenden Kathodenstrahlen 926.
Stark (J.), Lichtemission durch α -Strahlen 926.

Schönrock (O.), Optischer Schwerpunkt von Lichtquellen in der Polarimetrie 926.

Anorganische Chemie.

Hennig (F.), Verdampfungswärme des W. zwischen 30 und 100° 926.
Lummer (O.), Inversionstemperatur der Luft 927.
Smith (A.) u. Carson (C. M.), Formen des fl. Schwefels als dynamische Isomeren 927.
Lenher (V.) u. North (H. B.), Einw. von Thionyl- und Sulfurylchlorid auf Se und SeO_2 928.
Baxter (G. P.), Hickey (Ch. H.) u. Holmes (W. Ch.), Dampfdruck von Jod 928.
Plotnikow (J.), Photochem. Oxydation von HJ durch O 929.
Pohl (B.), Zers. von NH_3 und B. von Ozon durch stille elektrische Entladung 930.
Dennis (L. M.) und Isham (H.), Stickstoffwasserstoffsäure 930.
Kahn (H. M.), Löslichkeit von C in Barium- und Strontiumcarbid 931.

Wood (R. W.), Selbstumkehrung der Wasserstofflinien 932.
 Lessing (A.), Diffusion v. elektrolytisch entw. H durch Pd 932.
 Milbauer (J.), Oxydation von H durch H_2SO_4 932.
 Padon (M.) und Cambi (L.), Fällungsbedingungen der Metallsulfide 933.
 Jänecke (E.), Verbb. von K u. Hg 934.
 Clark (R. H.), Reaktionsgeschwind. in Legg. von $KBrO_3$, KJ und HCl 934.
 Wood (R. W.), Fluoreszenzspektren u. Spektren magnetischer Drehung des Natriumdampfes 935.
 Meyerhoffer (W.) u. Van't Hoff (J. H.), Krystallis. Calciumborate 935.
 Vigoureux (E.), Einw. von $SiCl_4$ auf Cr 935.
 Colson (A.), Chromsulfat mit maskierter S.; Gleichgewicht der Chromlegg. 936.
 von Lerch (F.), Strahlung von Thorium A 936.
 Lebeau (P.), Mangansilicid 936.
 Wedekind (E.), Magnet. Verbb. aus unmagnet. Elementen 936.
 Elster (J.) u. Geitel (H.), Abscheid. radioaktiver Substanzen aus Pb 937.
 Foote (H. W.) u. Levy (L. H.), Doppel-Ammoniumbleichchloride 937.
 Foote (H. W.), Cäsiumbleidoppelbromide 937.
 Auger (V.), Cuprometaphosphat 938.
 Hutchins jr. (E. B.) u. Lenher (V.), Fünfwertiges Bi 938.
 Rimbach (E.) u. Neizert (C.), Komplexbildung in Molybdänsäurelegg. 938.
 Wells (R. C.), Unbeständigkeit v. Wolframaten in W. 939.
 Rutter (Th. F.), Vanadinverbb. 939.
 Rimbach (E.) u. Korten (F.), Verbindungen des Iridiums 940.
 Ruer (R.), Legierungen von Pd mit Pb 941.
 Lewkonja (K.), Legierungen von Pb mit Thallium 941.

Organische Chemie.

Kauffmann (H.), Farbe u. Konstitution 942.
 Vignon (L.), Farbe und Ionisation 942.
 Meth (R.), Darst. von optisch aktivem Butylalkohol 942.
 Lespieau, Synthese des natürl. Erythrits 943.
 Tschelinszew (W.), Isomerie unter Oxoniumverbb. 943.
 Pastureau, Methyläthylketonsuperoxyd 944.
 Picha (M.), Dohr (R.) u. Weisel (S.), Synthese des γ -Monochloracetessigesters 944.
 Bülow (C.) u. Lobeck (M.), Bisacetessigester-[oxalsäuredihydraton] 944.
 Van Laer (H.), Enzymatische Verzuckerung der Stärke 946.
 Grandmougin (E.), Einw. verschiedener Agensien auf Cellulose 946.
 Saaposnikow (A.), Kaschin u. Karpow, Nitrierung von Cellulose 946.
 Lunge (G.), Suter (M.) u. Klaye, Kollodionwolle 947.

du Bois (H.), Dampfdruck des Kohlensäureschnees 948.
 Guillemand (H.), Beständigkeit der Carbylamine 948.
 Nicolaier (A.), Verbb. der Harnsäure mit Formaldehyd 949.
 Obermiller (J.), Reaktionsfähigkeit des Benzolkernes, Valenzstärke seiner Konstituenten und des Kohlenstoffs 950.
 von Halban (H.), Autoracemisierung von optisch-aktiven Ammoniumsalzen 953.
 Wedekind (E.), Autoracemisierung von optisch-aktiven Ammoniumsalzen 954.
 Schiff (H.), Phenylbiurete u. Biuretreaktion 954.
 Paul (L.), Bildung v. Polyzofarbstoffen 955.
 Ullmann (F.) und Koreselt (J.), Dichlirdiphenylsulfon 956.
 Autenrieth (W.) und Mühlinghaus (P.), Verh. aromatischer Ester zu PBr_3 u. PCl_5 957.
 Henle (F.), Halogentriketo-E-pentane 957.
 Torrey (H. A.) u. Kipper (H. B.), Hydrazonaromatischer Oxyketone. Alkaliunl. Phenole 959.
 Borsche (W.), α -Diketone aus α -Ketoaldehyden 960.
 Erlensmeyer jun. (E.), Barkow (C.) und Hers (O.), Isomere Zimtsäuren 962.
 Blanc (G.), 3,3-Dimethyl- und 3,3,6-Tri-methylcyclohexanon 964.
 Semmler (F. W.), Konstit. des Terpinens. Origanols, Sabinens, Dipentens etc. 964.
 Ditmar (R.), Kautschukvulkanisation 964.
 Betti (M.) und Mundici (C. M.), β -Oxy-naphthaldehyd 965.
 v. Hemmelmayr (F.), Elaterin 966.
 v. Kostanecki (St.) u. Lampe (V.), Aufspaltung des O-haltigen Ringes im Catechin 966.
 Sachs (F.) u. Alsleben (P.), Kondens. von Nitrosoverbb. der Pyrazolreihe 967.
 Andreasch (R.), Substituierte Rhodaminsäuren und deren Aldehydkondensationsprodd. 970.
 Wagner (A.), Substituierte Rhodaminsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodd. 971.
 Scholtz (M.) u. Wassermann (E.), Stereoisomerie bei fünfwertigem Stickstoffatom u. asymm. Kohlenstoffatom 972.
 Simon (L. J.), Synthese der Chinolinderivate 973.
 Blaise (E. E.) u. Maire (M.), Acyclisierte β -Chloräthyl- und Vinylketone. Syntheseder 4-Alkylchinoline 974.
 Comanducci (E.) u. Pescitelli (L.), Thiochinin und Thiodichonin 975.
 Léger (E.), Hordenin 975.
 Formánek (J.), Zus. des Neublaus B u. G 975.
 Bogert (M. T.), Wiggin (J. D.) u. Simelair (J. E.), Chinazollincarbonsäuren aus 4-Aminoisophthalsäure u. Aminoterephthalsäure 975.

Physiologische Chemie.

Castoro (N.), Vork. von NH_3 in Keimpflanzen; seine B. bei der Autolyse 977.

Kimpflin (G.), Formaldehyd in grünen Pflanzen 977.

Schulze (E.), Dunkelfärbung des Rübensafts durch Tyrosin- und Homogentisinsäuregehalt 977.

Osborne (Th. B.), Mendel (L. B.) u. Harris (I. F.), Proteine der Ricinusbohne 978.

Votoček (E.) u. Kastner (J.), Rhamnosid aus *Ipomoea turpethum* 978.

Mastbaum (H.), Fettsäpaltendes Enzym der Colanuß 978.

André (G.), Zusammensetzung der Pflanzensäfte aus Stengeln und Blättern 979.

Köck (G.), Inzeliheche Saatgutimprägation 979.

Delezenne (C.), Aktivierung des Pankreassaftes durch Calciumsalze 979.

Bainbridge (F. A.) u. Beddard (A. P.), Beziehung der Nieren zum Stoffwechsel 979.

Schlittenhelm (A.), Nucleinstoffwechsel 979.

Fleig (C.), Ameisensäure und Formiate im Organismus 980.

Backman (E. L.), Wirkung der Milchsäure auf das Säugetierherz 981.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wulff (G.) Milchkonservierung 981.

Lecomte (O.), Peralsche Weine 981.

Eury (J.), Festgemachte Milch 982.

Ackermann (D.) u. Kutscher (F.), Krabbenextrakt 982.

v. Csadek (O.), Kaffeesurrogate 982.

Buttenberg (P.), Himbeersäfte und -sirupe 982.

Hempel (H.) u. Friedrich (A.), Himbeersäfte 983.

Thamm (R.) und Segin (A.), Fruchtsaft-Statistik 983.

Lührig (H.), Fruchtsaft-Statistik 984.

Juckenack (A.), Büttner (G.) u. Prause (H.), Fruchtsäfte 984.

Baier (E.) u. Hasse (P.), Fruchtsaftstatistik 985.

Mineralogische und geologische Chemie.

Sommerfeldt (E.), Anomale Ätzfiguren; Erklärung durch Strukturtheorie 985.

Brauns (R.), Lichtschein bei Granat, Zirkon und Saphir 986.

Linck (G.), Orthoklas aus Dolomit 986.

Thomas (H. H.), Epidot von Inverness-shire 986.

Steuer (A.), Asphaltvorkommen 986.

Höfer (H.), Asphaltgestein von Bahrain 987.

— Erdpech 987.

Constanzo (G.) und Negro (C.), Radioaktivität des Regens 987.

Abati (G.), Gehalt des Wassers von Solacca an Li 987.

Kurs (K.), Leitfähigkeit der Atmosphäre bei positiver und negativer Ladung des Blattelektrometers 987.

Castorina (G. T.), Radioaktivität der Gesteine des Ätna 987.

Comanducci (E.) und Pescitelli (L.), In Neapel gefallene Asche 988.

Comanducci (E.) u. Arena (M.), In Neapel gefallene Asche 988.

Analytische Chemie.

Gary (M.), App. zur Best. der Abbindezeit von Zement 988.

von Nostitz und Jänkendorf, Schwefelbestimmungssapp. 988.

Barraud (A.), Best. des S in Eisen, Gußwaren und Stahl 988.

Exner (F.), Spektralanalyse 989.

Foerster (F.), Elektroanalyse der Metalle 989.

Richardson (F. W.), Herst. von Normal-schwefelsäure 989.

Dussier (E.), Best. des S im Eisen 989.

Dennstedt (M.) u. Hassler (F.), Schwefelbest. im Pyrit 990.

Chablay (E.), Best. der Halogene in organ. Verb. mit Metallammoniumverb. 990.

Charles (P.), Best. des Fluors in Mineralwässern 990.

Low (W. H.), Best. von Sb u. Sn in Babbitt- und Letternmetall etc. 991.

Rothe (J.) u. Hinrichsen (F. W.), Analyse von Calciumcarbid nach Finkener 992.

Hannack, Chrombest. in Spezialchromstahl 992.

Müller (A.), Best. des Eisens in Eisenerzen 992.

Reinsch (A.), Mennige 993.

v. Knorre (G.), Wolframbest. im Wolframbest. 993.

Thiery, Anwend. von Phthalophenon zum Nachweis von HCN 994.

Malacarne (M.), Nachweis der empyreumatischen Substanzen im Essig 994.

Brissemoret (A.) und Combes (R.), Reaktion der Oxychinone 994.

Ofner (R.), Nachweis und Best. der Raffinose 995.

Ackermann (E.), Refraktometr. Nachweis des Wasserausatzes zur Milch 995.

v. Morgenstern (F.) und Wolbring (W.), Nachweis von Cocosfett in Butter 995.

Lewkowitsch (J.), Best. von Paraffin im Unverseifbaren animalischer Fette 996.

Dubois (W. L.), Walkererdeprobe für Karamel in Weinzig 996.

Peltzer (A.), Nachweis von Farbstoffen auf der Faser 996.

Reichard (C.), Nachweis u. Reaktionen des Santonins 996.

Procter (H. R.) u. Bennett (H. G.), Gerbstoffanalyse 997.

Rebs (H.), Best. von Terpentinharz, resp. Abietinsäure in Harzen, Lacken, Pech und Papier 997.

Schreiber (H.), Best. der Verseifungssahl von Schmierölen 998.

Technische Chemie.

Schweikert (H.), Reinigung von W. mittels Eisenhydroxyd; Herst. einer Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd ohne Dialyse 998.

Heinz (R.), Turmfüllungen 998.
 Feigensohn (M.), Turmfüllungen 998.
 Zanner (A.), Verlorene Wärme in der Schwefelsäurefabrikation und deren Nutzbarmachung 998.
 Pietrusky (K.), Bromindustrie in Amerika 999.
 Jurisch (K. W.), Ammoniak sodaindustrie 999.
 Neuburger (A.), Elektrometallurgie des Eisens 999.
 Wedding (H.), Nickelseisen 999.
 Heermann (P.), Wasserfreies Chlorsinn 999.
 Andrlík (K.), Staněk (V.) u. Urban (J.), Ununterbrochene Diffusion 999.
 Großmann (E.), Metallempfindlichkeit von Farbstoffen 999.
 Ribbert (P.), Blandruckrot-Artikel 1000.
 Radkiewicz (A. A.), Einw. der chloresäuren Salse auf Indigo 1000.
 Böttiger (E.) u. Petzold (G.), Oxydations-schwarz 1000.
 Zacharias (P. D.), Farblacke 1000.
 Schreiber (F.), Gastechnik; Destillationskokerel 1000.
 Böhm (C. R.), Gasglühlichtbeleuchtung 1000.
 Geipert (B.), Kohlenstaub- und Generator-gasenernung 1000.

Darapsky (A.), Salse der Stickstoffwasserstoffsaure als Explosivstoffe 1001.
 Rudeloff (J.), Trinitrotoluol in der Sprengstofftechnik 1001.
 Vender (V.), Ungefrierbare Pulver und Sprengstoffe 1001.

Patente.

Gebr. Siemens & Co., Darst. von Elektroden für elektrol. Zwecke 1001*.
 Biedel (J. D.), Darst. von acidylirten Aminoalkylestern 1001*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. v. Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe 1002*.
 Breda (H.), Darst. eines als Lösungs- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches 1002*.
 Gebr. Siemens & Co., Darst. geformter Körper aus Siliciumcarbid 1002*.
 Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Rote Farblacke 1003*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Rote Farblacke 1003*.

Bibliographie 1003.

Namenregister.

Abati, G. 987.	Breda, H. 1002.	Fleig, C. 980.	Jurisch, K. W. 999.
Ackermann, D. 982.	Brisemoret, A. 994.	Foerster, P. 989.	Kahn, H. M. 931.
Ackermann, E. 995.	Bülow, C. 944.	Foot, H. W. 937.	Karpow 946.
Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 1003.	Büttner, G. 984.	Formanek, J. 975.	Kaschin 946.
Alaleben, P. 987.	Butenberg, P. 982.	Friedrich, A. 983.	Kastner, J. 978.
André, G. 979.	Cambi, L. 933.	Gary, M. 988.	Kauffmann, H. 942.
Andreasch, R. 970.	Carles, P. 990.	Geipert, R. 1000.	Kimpf, G. 977.
Andrlík, K. 999.	Carson, C. M. 927.	Geltel, H. 937.	Kipper, H. B. 959.
Arena, M. 988.	Carter, E. 926.	Grandmougin, E. 946.	Klaye 947.
Auger, V. 938.	Castorina, G. T. 987.	Großmann, E. 999.	v. Knorre, G. 993.
Autenrieth, W. 957.	Castoro, N. 977.	Guillemand, H. 948.	Köck, G. 979.
Backman, E. L. 981.	Chablay, E. 990.	von Halban, H. 953.	Koenigsberger, J. 995.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1002.	Clark, R. H. 934.	Hannack 992.	Korselt, J. 956.
1003.	Colson, A. 936.	Harris, I. F. 978.	Korten, F. 940.
Baier, E. 985.	Comanducci, E. 975.	Hase, P. 985.	v. Kostanecki, St. 1965.
Bainbridge, F. A. 979.	988.	Hasler, F. 990.	Kurz, K. 987.
Barkow, C. 982.	Combes, R. 994.	Heermann, P. 999.	Kutscher, F. 982.
Barraud, A. 988.	Constanzo, G. 987.	Heinz, R. 998.	Lampe, V. 966.
Baxter, G. P. 928.	v. Casadek, O. 982.	von Hemmelmayr, F. 986.	Lebeau, P. 936.
Beddard, A. P. 979.	Darapsky, A. 1001.	Hempel, H. 983.	Lecomte, O. 981.
Bennett, H. G. 997.	Delesenne, C. 979.	Henle, F. 957.	Léger, E. 975.
Betti, M. 965.	Dennis, L. M. 930.	Henning, F. 926.	Lenher, V. 928. 938.
Bills, W. 925.	Dennstedt, M. 990.	Hertz, O. 962.	von Lerch, F. 936.
Blaiese, E. E. 974.	Ditmar, R. 964.	Hickey, Ch. H. 928.	Lespleau 943.
Blanc, G. 964.	Dohr, R. 944.	Hinrichsen, F. W. 992.	Lewing, A. 932.
Böhm, C. R. 1000.	Dubois, W. L. 996.	Höfer, H. 987.	Levy, L. H. 937.
Böttiger, E. 1000.	Dussier, E. 989.	Holmes, W. Ch. 928.	Lewkonja, K. 941.
Bogert, M. T. 975.	Elster, J. 937.	Hutchins jr., E. B. 938.	Lewkowsitch, J. 996.
du Bois, H. 948.	Erlenmeyer jr., E. 982.	Isham, H. 930.	Linck, G. 986.
Borsche, W. 960.	Eury, J. 982.	Jänecke, E. 934.	Lobeck, M. 944.
Brauns, R. 986.	Exner, F. 989.	Jänkendorf 988.	Low, W. H. 991.
	Feigensohn, M. 998.	Juckenack, A. 984.	Lührig, H. 984.
			Lumner, O. 927.

- Lunge, G. 947.
 Mc Crea, R. H. 924.
 Maire, M. 974.
 Malacarne, M. 994.
 Mastbaum, H. 978.
 Mendel, L. B. 978.
 Meth, B. 942.
 Meyerhofer, W. 935.
 Milbauer, J. 932.
 von Morgenstern, F. 995.
 Mühlinghaus, P. 957.
 Müller, A. 992.
 Müller, W. J. 925.
 Mundici, C. M. 965.
 Negro, C. 987.
 Neizert, C. 938.
 Neuburger, A. 999.
 Nicolaier, A. 949.
 North, H. B. 928.
 von Nostitz 988.
 Obermiller, J. 950.
 Ofner, R. 995.
 Osborne, Th. B. 978.
 Padoa, M. 933.
 Pastureau 944.
 Paul, L. 955.
 Peltzer, A. 996.
 Pescitelli, L. 975. 988.
 Petzold, G. 1000.
 Picha, M. 944.
 Pietrusky, K. 999.
 Plotnikow, J. 929.
 Pohl, R. 930.
 Poisat 922.
 Prause, H. 984.
 Procter, H. B. 997.
 Radkiewicz, A. A. 1000.
 Rebs, H. 997.
 von Reden, U. 921.
 Reichard, C. 996.
 Reinsch, A. 993.
 Ribbert, P. 1000.
 Richardson, F. W. 989.
 Riedel, J. D. 1001.
 Rimbach, E. 938. 940.
 Rothe, J. 992.
 Rudeloff, J. 1001.
 Ruer, R. 941.
 Rutter, Th. F. 939.
 Sachs, F. 967.
 Schiff, H. 954.
 Schittenhelm, A. 979.
 Schönrock, O. 926.
 Scholtz, M. 972.
 Schreiber, F. 1000.
 Schreiber, H. 998.
 Schulze, E. 977.
 Schweikert, H. 998.
 Segin, A. 983.
 Semmler, F. W. 964.
 Seyewetz, A. 922.
 Siemens, Gebr. & Co. 1001. 1002.
 Simon, L. J. 973.
 Sinclair, J. E. 975.
 Smith, A. 927.
 Sommerfeldt, E. 985.
 Szaposhnikow, A. 946.
 Staněk, V. 999.
 Stark, J. 926.
 Steuer, A. 986.
 Suter, M. 947.
 Thamm, R. 983.
 Thiéry 994.
 Thomas, H. H. 986.
 Torrey, H. A. 959.
 Traube, I. 928. 924.
 Trautz, M. 925.
 Tschelinzew, W. 943.
 Uhlmann, F. 956.
 Urban, J. 999.
 Van Laer, H. 946.
 Van't Hoff, J. H. 935.
 Vender, V. 1001.
 Vignon, L. 942.
 Vigouroux, E. 935.
 Votoček, E. 978.
 Wagner, A. 971.
 Waamer, E. 921.
 Wassermann, E. 972.
 Wedding, H. 999.
 Wedekind, E. 936. 954.
 Weisl, S. 944.
 Wells, R. C. 939.
 Wiggin, J. D. 975.
 Wolbring, W. 995.
 Wood, R. W. 932. 935.
 Wulff, G. 981.
 Zacharias, P. D. 1000.
 Zanner, A. 998.
 Zeller, L. 921.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

14. März 1907.
 6c. S. 21425. Traubenmoste, Verfahren zur Gewinnung unvergorener eingedickter — und sonstiger Fruchtsäfte. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten. 31/7. 1907.
 8m. A. 18069. Färben von Haaren, Pelzen u. dgl., Verfahren zum —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 12/4. 1906.
 12c. B. 44045. Kristalle, Verfahren zur Herstellung von großen — aus warm gesättigten Lösungen. Dr. Johannes Book, Radebeul bei Dresden. 8/9. 1906.
 12e. K. 82154. Füllkörper für Reaktionstürme. Wilhelm Kußmaul, Cassel. 29/5. 1906.
 12o. K. 80828. Santebl. Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus —; Zus. s. Pat. 178240. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 4/12. 1906.
 12o. L. 21855. Cellulose, Verfahren zur Acetylierung von —; Zus. s. Pat. 183316. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpf. 2/12. 1906.
 12p. K. 81872. Aponarcin, Verfahren zur Darstellung von —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 20/4. 1906.
 18a. W. 25196. Eisenerz, Verfahren zum Reduzieren eines Gemisches von — und wenig festem Reduktionsstoff mit Hilfe eines heißen reduzierenden Gases. Westman Process Company, Jersey City, V. St. A. 12/2. 1906.
 21b. J. 9014. Eisen-, Nickel- und Kobalt-Elektroden, Verfahren zur Herstellung von — für elektrische Sammler. Nya Akkumulator - Aktiebolaget Jungner, Stockholm. 23/8. 1906.
 22a. C. 18760. Trisazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 4/7. 1906.
 22a. C. 14962. o-Oxymonoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 17/9. 1906.

Klasse:

- 22a. F. 21966. Monoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung gelber basischer —. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld. 5/7. 1906.
 22f. M. 80246. Rasse, Verfahren zur Darstellung von Silem —. Franz Meiser, Nürnberg. 24/7. 1906.
 28d. B. 88089. Kohlenwasserstoffe, Verfahren zum Entfernen des Schwefels aus schwefelhaltigen — unter gleichzeitiger Gewinnung von kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffen. Henry Spencer, Blackmore, Mount Vernon, V. St. A. 17/9. 1904.
 28a. B. 42104. Gerben von Häuten und Fellen, Verfahren zum — mittels Chromsalzen. C. H. Boehringer Sohn, Nieder - Ingelheim a. Rh. 1/2. 1906.
 33b. G. 22488. Kautschuk, Verfahren zur Gewinnung von reinem —, reiner Guttapercha u. dgl. aus roher Handelsware. Bernhard Grätz, Berlin. 1/2. 1906.
 42l. Sch. 26658. Spezifisches Gewicht, Vorrichtung zum Anzeigen des — von Flüssigkeiten. Karl Schmidt, Nürnberg. 27/11. 1906.
 78c. C. 14207. Ammonsalpetersprengstoffe, Verfahren zur Herstellung schlagweiterricher —. Dr. Conrad Claessen, Berlin. 21/12. 1906.

18. März 1907.

121. B. 44058. Schweflige Säure, Verfahren zur Abscheidung von — aus wasserhaltigen Verbrennungsgasen durch Abkühlung des Gasgemisches. Jules Babé, Honfleur, u. Hermann Pape, Hamburg. 10/9. 1906.
 12o. F. 20316. Zinkformaldehydsulfoxyat, Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen —; Zus. s. Pat. 172217. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/6. 1906.
 12o. St. 9999. Sulfoessigsäure, Verfahren zur Darstellung der — und ihrer Salze aus Sulfiten. Dr. Otto Stille, Crefeld. 8/1. 1906.

- 21 g. A. 1902. Luft, Verflüchtigung der atmosphärischen — in Sauerstoff und Stickstoff mittels Verflüssigung und Rektifikation. L'Air Liquide Société Anonyme pour l'étude et l'exploitation des Procédés Georges Claude u. René J. Lévy, Paris. 2/6. 1904.
- 21 o. B. 37 237. Siliciumcarbid, Borcarbid oder Silicium, Verfahren zur Erzeugung von elektrischen Widerstandskörpern aus amorphem oder kristallinischem —. Friedrich Bölling, Frankfurt a. M. 21/5. 1904.

- 29 b. C. 14 166. Künstliche Seide, Verfahren zur Herstellung — aus Kupferoxydammoniaklösungen. Emile Crumière, Paris. 12/12. 1906.
- 31 c. S. 21 767. Metalle, Verfahren zum Reinigen von — durch Absaugen der sich entwickelnden Gase. William Speirs Simpson, London. 21/10. 1906.
- 39 b. G. 22 502. Kautschukabfälle, Verfahren zum Wiederverbrauchsmachen vulkanisierter —. Adolf Gentzsch, Wien. 2/2. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1** (Fernsprecher Amt VI 2819) und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_p H_q O_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_p H_q O_r$
et des Nombres de Densité des Éléments.

1888. 88 pag. in-8. Preis $\mathcal{A}$ 2.—.

**Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de
Densité des Éléments.**

1888. 103 pag. in-8. Preis $\mathcal{A}$ 2.40.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique
et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

I. 56 et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. 839 pages avec 7 planches.

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I.

Nr. 13.

27. März.

Apparate.

Ludwig Zeller, *Neue Ablesvorrichtung für Thermometer, Buretteen etc.* Die im Original abgebildete Vorrichtung besteht aus einem durchbrochenen Rahmen aus Metall, der ohne Schrauben durch einfache Federung mit 2 Fingern an BECKMANNsche und calorimetrische Thermometer angelegt werden kann und selbst an den dünnsten Thermometern nicht gleitet. Er trägt ein kleines Glühlämpchen, einen Spiegeleinsatz und eine Lupe, wodurch genaueste Ablesung ermöglicht wird. Der App. ist durch die Firma LUDWIG H. ZELLER, Wissenschaftl. Inst. f. Lab.-Bedarf Leipzig-R., zu beziehen. (Chem.-Ztg. 31. 115. 2/2.) GEITZ.

Eugen Wasmer, *Selbstthätiger Füllerfüllapparat.* Der App. besteht aus einem an der Kugel konisch abgeschnittenen Tropftrichter, in welchen ein gewöhnlicher Trichter mittels Kautschukstopfen eingesetzt oder eingeschliffen ist, dessen Trichterrohr bis nahe an die Ausflußöffnung des Tropftrichters geht. Durch den Trichter geht ein Glasstäbchen, welches unten so abgeschliffen ist, daß es beim Herunterdrehen die Ausflußöffnung abschließt. Nahe dem Hals des Tropftrichters ist ein Hahn angeschmolzen. Man öffnet den Hahn, damit die Luft entweicht, während die zu filtrierende Fl. durch den Trichter und das mittlere Röhrchen in die Kugel läuft. Sobald die Fl. eingeführt ist, schließt man den Hahn und zieht das Stäbchen zurück, welches dann auf einen Halter aufgelegt wird. Hierdurch kann die zu filtrierende Fl. bis auf die Höhe des unteren Endes der mittleren Röhre auslaufen. Dieses Ende wird in der Höhe angeordnet, bis zu welcher man die Fl. im Filtertrichter zu erhalten wünscht. — Gesetlich geschützt. — Zu beziehen von F. HUGER-HOFF, Leipsig. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 72—73. 1/2.) BLOCH.

U. von Reden, *Quecksilberluftpumpe.* Die Pumpe, Fig. 30, besteht im wesentlichen aus einem an beiden Seiten mit S-förmig gebogenen Rohren b und in der Mitte mit einem geraden Rohr O versehenen, etwa zur Hälfte mit Hg gefüllten Rohr r . Die S-Rohre gehen in Rohrerweiterungen f über, die durch Schläuche, ein T-Rohr t und einen Schlauch i mit der Wasserstrahlpumpe w verbunden sind, während O mit dem zu evakuierenden Raum d durch Schlauch p verbunden ist. Wird der App. und d mittels der Wasserstrahlpumpe w in der in der Figur angegebenen Weise bis auf etwa 20—30 mm vorevakuirt und dann in dauernde Schwingung versetzt, so daß sich das Hg nach der anderen Seite von r bewegt, so wirkt das in den S-Rohren verbleibende Hg wie ein Druckventil, es verhindert das Zurücktreten der Luft aus f in r , während die aus d durch O nachströmende Luft von dem Hg durch das links, bezw. rechts befindliche S-Rohr hindurch nach f getrieben und dann durch die Wasserstrahlpumpe entfernt wird. Rohr r ist auf ein Brett montiert, welches auf ein zweites Brett abnehmbar aufgeschraubt ist. Das zweite Brett ist mit der Achse a fest verbunden und wird von einer Turbine in schwingende Bewegung gesetzt. Auch t ist auf dem zweiten Brett montiert.

Das nach oben ragende Ende des T-Rohres t ist durch Gummischlauch verbunden mit dem nach unten ragenden Rohrende des auf die hintere Seite des Brettes 2 montierten T-Rohres T (vgl. Fig. 31), welches rechts mit der Wasserluftpumpe, links mit dem Volumeter verbunden wird. 27, 29, 28, 30 sind Doppelschläuche, deren Zwischenraum zur möglichst vollkommenen Luftleere mit Hg gefüllt ist.

Ein 1 l enthaltendes Gefäß wird bei $\frac{1}{2}$ Füllung von r einschließlich der zum Vorevakuiere erforderlichen Zeit in 16 bis 20 Minuten je nach der Umlaufzeit der Kurbel bei a (10–14 Umdrehungen in der Minute) auf unmeßbare Verdünnung

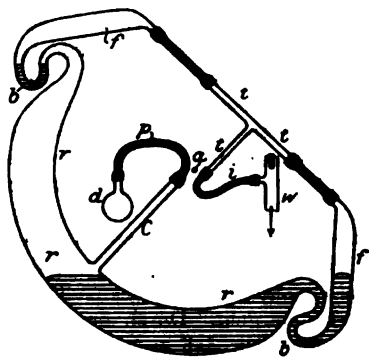


Fig. 30.

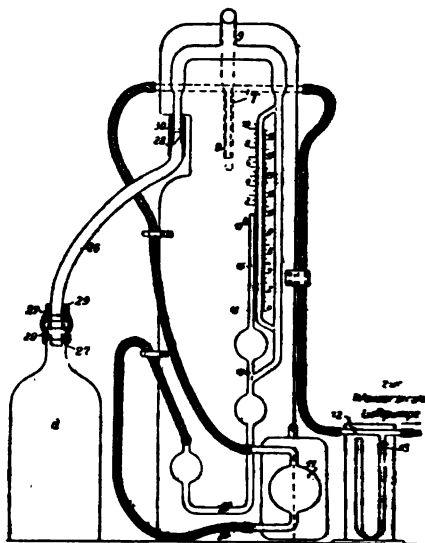


Fig. 31.

ausgepumpt. — Das Volumen von der Spitze des feinen Rohres 16 bis zur Marke 17 beträgt ein Tausendstel und bis zur Marke 18 ein Hundertstel des Volumens, welches enthalten ist im Raum von der Spitze des feinen Rohres 16 bis zu der durch „19“ bezeichneten Stelle. Befindet sich die im Volumeter enthaltene Luft in stark verd. Zustand, und hat man durch Heben des Hg-Behälters 11 die Luft so weit komprimiert, daß das Hg bis zur Marke 18, bzw. bis 17 gestiegen ist, so lassen sich die Hundertstel, bzw. Tausendstel mm Hg-Druck an den rechts von den Marken 17 und 18 angebrachten Skalen ablesen. — Zur Inbetriebsetzung wird der App. in schräger Stellung vorevakuiert. Die Außerbetriebsetzung geschieht durch langsames und vorsichtiges Herausziehen des Hahnes 13 in schräger Stellung von r . — Gesetzlich geschützt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 64–67. 1/2. Franksburg-Hannover.)

BLOCH.

A. Seyewetz u. Poizat, *Ununterbrochen arbeitender Apparat für die Darstellung von in der organischen Analyse verwendbarem Sauerstoff*. Der App. besteht aus einem mit 500 ccm 10%ig. H_2O_2 beschickten Kolben, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Die eine Durchbohrung trägt einen Tropftrichter, die zweite einen bis auf den Boden des Kolbens reichenden Heber, die dritte das Gasentwicklungsrohr. Durch den Tropftrichter läßt man eine Lag. von 25 g $KMnO_4$ und 50 ccm konz. H_2SO_4 in 500 ccm W. in das H_2O_2 eintropfen. Diese 500 ccm H_2O_2 entwickeln 10 l O. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Gasstromes biegt man den im Inneren des Kolbens befindlichen Heberarm derart, daß die aus dem Tropftrichter austretenden Tropfen an dem Heber herabfließen. Der

entwickelte O enthält nur noch Spuren von Chlor und Oson; durch Waschen mit Kalilauge werden erstere völlig entfernt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 86 bis 87. [14/1.*])
DÖSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

I. Traube, *Volumen, Valenz und Lichtbrechung. Die Refraktions- und Volumensteren. II. 1. Die Refraktionsstere.* Im Anschluß an seine Arbeit S. 785 hat Vf. eine ganze Anzahl organischer Verbb. mit C:C-, C: C-, C:N-, N:N- oder N:N-Bindungen zusammengestellt und untersucht die Anzahl der betreffenden Bindungen, die Zahl der Valenzen ν , die Molekularrefraktion M_a , den Quotienten aus ihr u. dem mittleren Sterenwert 0,787 und schließlich das Inkrement $\frac{M_a}{0,787} - \nu$ einer vergleichenden Be-

trachtung. Dabei ergibt sich, daß dieses Inkrement mit der Zahl der Doppelbindungen wächst, daß also die mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome ein größeres Innenvolumen einnehmen. Diese unerwartete Tatsache findet im zweiten Teil der Arbeit ihre Erklärung. In einer zweiten Tabelle werden eine Anzahl typischer Halogenkohlenstoffverbb. zusammengestellt und jeweils das Innenvolumen des Halogens aus der Differenz $\frac{M_a}{0,787} - \nu$ berechnet. Das F ist einwertig, das Verhalten

des Cl aber entspricht seiner Maximalvalenz, u. es erklärt sich die Ähnlichkeit des 7-wertigen Cl mit dem 7-wertigen Cyan aus der Gleichheit der Refraktionskonstanten. Ist der Innenraum des Cl aber 7 mal so groß als derjenige des H-Atoms, so muß man entweder annehmen, daß das Cl-Atom sechs freie Nebenvalenzen hat, oder aber: Es gibt überhaupt keine individualisierten Valonen (und Elektronen) am Atome, sondern nur einen gleichmäßig mit Äther erfüllten Valonenraum. Die Individualisierung findet erst statt nach der Lostrennung vom Atome. Die Maximalwertigkeit eines Atoms ist durch die Sterenzahl des Valonenraumes bestimmt. Die Schwierigkeiten, die sich daraus ergeben, daß die Valonenräume für Br = 11,0 Steren, für J = 17,3, S = 10, Se = 14, Zn = 10, Hg = 16,4, Sn = 17, Pb = 22,4 Steren sind, verschwindet bei Mitbetrachtung der übrigen den Molekularraum zusammensetzenden Raumgrößen.

2. *Die Volumensteren.* a) *Das Volumen beim absoluten Nullpunkte.* Für den absol. Nullpunkt ist nach der allgemeinen Zustandsgleichung das molekulare Kovolumen $v - b = 0$, so daß der Elektronenraum = $v_e - M_a$ gesetzt werden darf. Aus einer Tabelle der Quotienten $(v_e - M_a) : \nu$, wo ν die Valenzzahl ist, für einige nicht assoziierte C-, H-, O- und N-haltige Stoffe ergibt sich in erster Annäherung eine Konstanz des Elektronenraumes, unswiefelhaft vorhandene Unterschiede zeigen aber doch, daß die Stere des Elektronenraumes da am größten ist, wo die Stere des Innenraumes am kleinsten ist, und umgekehrt. Daß ganz allgemein einer Vergrößerung des Innenraumes eine Verkleinerung des Elektronenraumes entspricht, folgt aus einer zweiten Tabelle, welche einige Ringverbb. sowie Halogenderivate enthält. Der Grund für diese Reziprosität ist darin zu suchen, daß sich dem äußeren Affinitätsdruck, welcher die Atome verbindet und die Elektronenräume kontrahiert, offenbar ein vom Inneren des Atoms nach außen wirkender Atomdruck widersetzt, welcher eine Expansion des Atominneren zur Folge hat.

b) *Das Volumen bei der kritischen Temperatur* zeigt durchaus ähnliche Verhältnisse wie beim absol. Nullpunkt. Die Elektronenräume für Cl, Br und J verhalten sich wie 6:7:9, und der Quotient $(b_c - M_a) : \nu$ ist dann auch hier annähernd konstant. Desgleichen berechnet er sich für Pentan, Hexan und Octan zu 2,44, bzw. 2,40 und 2,48 und auch für Hexamethylen und Bzl. zu 2,48, wenn man die Valenz-

c) *Das Volumen beim normalen Siedepunkt.* Es scheint allgemein der Satz gültig zu sein, daß eine Fl., gleichgültig ob assoziiert oder nicht assoziiert, dann siedet, wenn die molekularen Kovolumina den Valenzzahlen direkt, die inneren Drucke denselben somit umgekehrt proportional sind. Das Molekularvolumen beim Siedepunkt ist das 3,75-fache der Valenzzahl, da selbst für assoziierte Fl. angenähert $v : (v - b) = 3$. Für Ringverb. stimmt die Valenzzahl nur dann mit dem Quotienten $v : 3,75$ überein, wenn von ersterer für jeden Bal., Hexamethylen- u. Pyridinring im Mittel 4,5 Einheiten abgesogen werden. Für die Halogene und S gilt die Gleichung $v = 3,75 n$, wenn man die annähernd den Maximalvalenzen entsprechenden Werte von oben einsetzt. Die Volumina von P und As berechnen sich aus den Halogenverb. zu 7,0, von Sb zu 8,0, die Volumina von C, Si, Ge, Ti und Sn aus den Tetrachloriden zu 4, bzw. 8, 8,9 und 11,5.

d) *Das Volumen bei gleicher Temperatur (bei 0°).* Assoziierte Stoffe gaben bei 0°, d. h. also bei gleicher Temperatur, kleinere molekulare Kovolumina als die nicht oder weniger assoziierten Stoffe.

In einer Anmerkung macht Vf. auf eine Arbeit von W. BARLOW u. W. J. POPE (Transaction of the Chem. Soc. 89. 1675 [1906]) aufmerksam, die von ganz anderen Ausgangspunkten zu theoretischen Anschauungen über Beziehungen von Volumen und Valenz gelangt, welche denen des Vfs. nahe verwandt sind. Die Volumina der Atome verhalten sich wie die Valenzen. BARLOW und POPE vernachlässigen aber die molekularen Kovolumina, und es zeigt sich, daß diese Identifizierung von Valenz- und Molekularvolumen nur recht grobe Schlüsse zuläßt. Auch hält Vf. es für falsch, wenn BARLOW u. POPE nicht nur für F, sondern auch für Cl, Br und J das Volumen 1, für S 2, für K, Cs etc. 1 setzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 723—33. 23/2. [4/2.]) LEIMBACH.

I. Traube, *Assoziierte Stoffe. III* Die soeben entwickelte Theorie (s. voranst. Ref.) liefert für die assoziierten Stoffe das Ergebnis, daß sie keineswegs als atomistische Verb. zu deuten sind; da aber assoziierte Stoffe besonders kleine Kovolumina haben, und das molekulare Kovolumen dem inneren Drucke umgekehrt proportional ist, so gelangt Vf. zu der Auffassung, daß die sog. assoziierten Stoffe Verb. sind, welche unter einem größeren inneren Drucke stehen als die normalen Stoffe. Die inneren Drucke $a : v^3$ gehen den Assoziationskonstanten parallel, so daß es Vf. zweifelhaft erscheint, ob dem Assoziationskoeffizienten die ihm allgemein zugeschriebene Bedeutung zukommt. Die verschiedenen Methoden, welche bisher zu seiner Berechnung Anwendung fanden (molekulare Oberflächenenergie, Verdampfungswärme etc.) brauchen nicht notwendig auf ein Gleichgewicht verschieden großer Moleküle hinzuweisen, sondern scheinen auch mit der Annahme vereinbar, daß es sich hier nur um Fl. handelt, deren Moleküle unter einem besonders großen, inneren Drucke stehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 734—36. 23/2. [4/2.]) LEIMBACH.

R. H. Mo Crea, *Eine Ableitung aus der Van der Waalschen Formel.* Im festen Zustand fallen wahrscheinlich die Zwischenräume zwischen den Molekülen größtenteils fort. Es gibt voraussichtlich auch einen kritischen Punkt gasförmig-fest. Ein Gas wird fest, wenn es oberhalb der gewöhnlichen kritischen Temperatur einem unendlich großen Druck ausgesetzt wird. Dann muß nach der VAN DER WAALSschen Formel $v - b = 0$ sein, was mit der physikalischen Folgerung, daß die Molekularinterstitien verschwinden, übereinstimmt. Es gilt die Gleichung:

$v-b=0=\frac{k}{p+\frac{a}{b^2}}$. Für CO, ist $\frac{a}{b^2}=1652$ Atmosphären. $\frac{RT}{a}$ ist, wie

die Formel verlangt, praktisch Null. Bei tiefen Temperaturen hält die große Oberflächenspannung der Molekeln den festen Zustand aufrecht, auch wenn der äußere Druck sehr klein wird. (Chem. News 95. 101—2. 1/3.) W. A. ROTH-Greifswald.

Wilhelm Biltz, *Über Hydrate in wässriger Lösung. Herrn H. O. Jones zur Antwort.* Scharfe Replik gegen JONES (cf. S. 2 und ferner Z. f. physik. Ch. 58. 463; C. 1906. II. 1031). Vf. betont nochmals, daß er als Erster die Möglichkeit einer Vereinbarung der Annahme von Hydraten in wss. Lsgg. mit dem Massenwirkungsgesetz gezeigt habe. Ebenso hat Vf. schon 1902 auf den regelmäßigen Zusammenhang zwischen Gefrierpunktsanomalie und Krystallwassergehalt als Beweis für das Vorhandensein von Hydraten hingewiesen, welchem Beweis JONES mit Unrecht als eines der Ergebnisse seiner, Unters. hervorhebt. (Z. f. physik. Ch. 58. 250—52. 19/2.)
BRILL.

Wolf J. Müller u. J. Koenigsberger, *Optische und elektrische Messungen an der Grenzschicht Metall—Elektrolyt.* Bestiglich der Vers. mit PbO, sei auf Physikalische Ztschr. 6. 847. 849; C. 1906. I. 171 verwiesen. OBERBECKS Methode, die minimale Schichtdicke festzustellen, bei der sich das Potential von Ag, Zn etc. gerade geltend macht, ist ungenau, denn der Überszug ist nicht kontinuierlich. Das Ag-Potential stellt sich schon bei unter den optisch wahrnehmbaren Grenzen liegenden Mengen ein (bei $2-4 \times 10^{-4}$ mg pro qcm), während das Potential des PbO, rots der kontinuierlichen Bedeckung seinen vollen Wert erst bei 10 mal größerer Menge erreicht. Die Einstellung einer Pt-Platte auf das Kupferpotential in einer mit Cuprosals gesättigten CuSO₄-Lsg. bewirkt keine optische Änderung, rührt also nicht von der B. einer Legierung her. Pd wird in verd. H₂SO₄ unter B. eines braunen Oxyds angegriffen, anodische Polarisation verhindert den Angriff. Hier liegt also ein Fall von Passivierung vor, der eine Oxydbildung verhindert. Man kann daher die Passivierung nicht auf eine Oxydhaut zurückführen. Die Aufnahme von Wasserstoff ist optisch ohne deutlichen Einfluß. Passives Cr, in KJ-Lsg. passiviert, zeigt ein besseres Reflexionsvermögen als aktives; nicht elektrisch polarisierte Cr-Spiegel überziehen sich in KJ-Lsg. mit einer schlecht reflektierenden Schicht, die sich nur schwer abwischen läßt; passives Cr ist von keiner Oxydschicht be-
leckt. Beim Cr scheint die nach der Elektronentheorie zu erwartende Verbesserung der Reflexion durch Passivierung vorhanden zu sein. An Ni-Spiegeln verschlechtert anodische und kathodische Polarisation das Reflexionsvermögen im gleichen Maße; die Verschlechterung verschwindet rasch und rührt wohl von einem dünnen Überszug von Gasblasen her. Al-Spiegel bedecken sich bei anodischer Polarisation sofort mit einer schlecht reflektierenden, bleibenden Hydroxydschicht. (Ber. Dtsch. Physik. Ch. 4. 545—58. 15/11. 1906; Physikalische Ztschr. 7. 796—803. 1/11. [18/9.*] 906. Stuttgart.)
W. A. ROTH-Greifswald.

M. Trautz, *Beiträge zur Photochemie.* An der Hand eines größeren Versuchsmaterials wird nachgewiesen, daß Verzögerungen von chemischen Rkk. durch Licht eintreten können, u. daß es Rkk. gibt, die durch Strahlung einer Art beschleunigt, durch solche anderer Art gehemmt werden. Die Sensibilisierung von Bromsilber durch Farbstoffe kann dann durch eine Absorption derjenigen Strahlen erklärt werden, die die Zers. des AgBr verzögern. Andere Angaben des Vfs. sind bereits S. 209 referiert worden. (Physikalische Ztschr. 7. 899—901. 1/12. [15/9.] 1906. Vortrag 8. Naturforschervers. zu Stuttgart. Freiburg i. Br.)
SACKUR.

stärke abhängt; es ist direkt
hängig von der Art und Zahl
Metallen von größerem Atom
[12/9.] 1906. Würzburg. Phys.

J. Stark, Über die Licht
ist die Frage, ob das Bandenspektrum
veranlaßt wird, durch ein elektri-
sche Quelle diente *Radiotellur*, da
den Blechen in Luft erzeugte elek-
trische Platte geworfen wurde.
Wurde innerhalb einer solchen
Spannungsdifferenz erzeugt,
daher auch die Intensität des Spektrums
zu folgern, daß der Träger des Spektrums
Ebenso wie die Kanalstrahlen
anderer Gase weniger stark
Methode angeben, die aller-
dings könnte. Ferner dürfte sich
ebenso wie das der Kanalstrahlen
weisen lassen. (Physikalische

Otto Schönrock, Optische
Die Abhandlung enthält eine
Rübenzucker-Ind. 1906. 1047;
muß im Original nachgelesen
Februar.)

A

F. Henning, Die Verdampfung
gibt zunächst eine eingehende
nutzten Methoden u. ihrer Ergebnisse
abweichen. Bei seinen eigenen
stanter Temperatur verdampfung
messen. Den elektrischen Messungen
mit welchem JÄGER u. VON S
stimmt hatten. (Die betreffenden
bilden die elektrischen Messungen
rechnung der Verdampfungswerte
durch Regulierung des Druckes
halten. Auf diese Weise wurden

$$\begin{array}{rcl} t & = & 30 \quad 40 \\ L & = & 579,6 \quad 574,2 \end{array}$$

Diese Werte sind auf 1
14/12. [27/9.] 1906. Charlotten

Otto Lummer, *Über die Inversionstemperatur der Luft*. Bei -80° ist der JOULE-THOMSONsche Effekt für Wasserstoff gleich Null; also ist der LINDEsche Prozeß auf Wasserstoff nur unterhalb -80° mit Erfolg anzuwenden. Nach der kinetischen Gastheorie müssen sich die Wasserstoffmolekela oberhalb -80° abstoßen, unterhalb anziehen. Hingegen kühlt sich Luft von gewöhnlicher Temperatur bei einer Druckerniedrigung ohne äußere Arbeitsleistung um $0,274^\circ$ pro Atmosphäre ab. Der Unterschied zwischen Luft und Wasserstoff kommt in den sehr verschiedenen Werten von a in der VAN DER WAALSschen Formel zum Ausdruck. Der Grund dürfte die hohe Molekulargeschwindigkeit der Wasserstoffmolekeln sein. Alsdann müßte Luft von genügend hoher Temperatur ebenfalls einen Inversionspunkt haben. Luft von $+460^\circ$ hat dieselbe Molekulargeschwindigkeit wie Wasserstoff von -80° . In der Tat hat man den Inversionspunkt der Luft zu $+500^\circ$ berechnet, eine andere Formel führt zu der Temperatur $+360^\circ$. Beide Temperaturen sind von $+460^\circ$ nicht allzu verschieden. (Physikalische Ztschr. 7. 864—65. 15/11. [25/10.] 1906. Breslau. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alexander Smith u. C. M. Carson, *Über den amorphen Schwefel. IV. Weitere Untersuchung der beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamischer Isomeren*. In den früheren Arbeiten (Z. f. physik. Ch. 42. 469; 52. 602 u. 54. 257; C. 1903. I. 274; 1905. II. 601 u. 1906. I. 635) war die Existenz zweier Formen des fl. S, einer hellgelben leichtfl. S_1 und einer braunen und sähen Form S_μ , gezeigt worden, die sich wie dynamische (hylotrope) Isomere verhalten, und deren gegenseitige Umwandlung durch verschiedene Katalysatoren verzögert wird. Diese Anschauung wird weiter durch folgende Verss. gestützt:

I. Verschiedene Katalysatoren und ihr Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umwandlung $S_1 \rightleftharpoons S_\mu$. *Schwefeldioxyd*, das in Schwefel, welcher der Luft ausgesetzt war, stets vorhanden ist, wirkt verzögernd auf die beim Fallen der Temperatur des fl. S eintretende Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_1$. Die Geschwindigkeit dieser und der umgekehrten Rk. wird mit gewöhnlichem SO_2 -haltigen S bei 130 und 140° , resp. bei 156 und 160° gemessen. Die Umwandlung erfolgt in beiden Fällen ziemlich langsam. Wird aber durch den fl. S *Ammoniak* geleitet, so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit außerordentlich groß. NH_3 verschiebt, wie besondere Verss. zeigen, nicht das Gleichgewicht $S_1 \rightleftharpoons S_\mu$, sondern wirkt nur als positiver Katalysator, resp. durch Entfernen der hemmenden Katalysatoren, wie z. B. des durch Oxydation an der Luft gebildeten SO_2 , oder von Schwefelsäure. Durchleiten von NH_3 durch fl. Schwefel ist sonach das beste Mittel, um den Gleichgewichtszustand darin rasch zu erreichen.

II. Einfluß des Jods als zweiter Komponente auf den Gleichgewichtszustand. Jod wirkt nicht als bloßer Katalysator, sondern verschiebt das Gleichgewicht zugunsten von S_μ , wie namentlich durch Abschreckungs- und kryoskopische Verss. festgestellt wird.

III. Der Gefrierpunkt und seine Erniedrigung durch S_μ wird eingehend untersucht. Alle früher und nun erhaltenen unregelmäßigen Gefrierpunkte lassen sich auf Grund der obigen Ergebnisse erklären. Danach läßt sich das vollständige Diagramm für die FF. bei verschiedenem S_μ - und S_1 -Gehalt aufstellen (cf. das Diagramm im Original).

IV. Eine neue Untersuchung des Gleichgewichtsgehaltes an S_μ bei 160° hat folgendes Ergebnis: Die Änderung des S_μ -Gehaltes in der Nähe von 160° ist völlig stetig, und es existiert daher, wenn das System im Gleichgewicht ist, bei 160° kein Umwandlungspunkt.

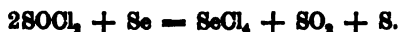
V. Die plötzliche Wärmebindung und Zähigkeitszunahme, die beim raschen Erhitzen des Schwefels gerade oberhalb 160° auftreten, werden für gewöhnlichen und für mit NH_3 behandelten S eingehend untersucht. Das beim raschen Erhitzen beobachtete plötzliche Fallen der Temperatur (Wärmebindung) erklärt sich durch die momentane B. beträchtlicher S_μ -Mengen durch eine endotherme Rk. Wird der fl. S aber langsam erwärmt, so weicht er nie stark vom Gleichgewichtszustand ab, so daß dann keine plötzliche S_μ -B. und daher kein Fallen der Temperatur eintritt.

VI. Die scheinbare Trennung des sich abkühlenden fl. S in zwei Phasen. HOFFMANN und ROTHE (Z. f. physik. Ch. 55. 117; C. 1906. I. 1219) haben das Verhalten von erkaltendem S untersucht, aber ihre Kurven geben kein vollkommen klares Bild der Vorgänge, weil die Geschwindigkeit der Temperaturänderungen, die ihr Meßinstrument, das registrierende Pyrometer, aufnahm, eine Funktion der Wärmetönung der Rk. $\text{S}_\mu \rightarrow \text{S}_1$, aber auch der verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der beiden Schichten und der Geschwindigkeit des Meniscusanstieges war. VF. untersuchen die Vorgänge beim Abkühlen von gerührtem und ungerührtem Schwefel ausführlich; sie gelangen zum gleichen Schluß wie HOFFMANN und ROTHE, nämlich, daß bei der Trennung von ungerührt erkaltendem Schwefel in zwei Phasen die zwei Phasen nicht im Gleichgewicht (thermisch wie allgemein) sind. Wenn fl. S sich im Gleichgewicht befindet, tritt keine Phasentrennung auf. (Z. f. physik. Ch. 57. 685—717. 12/2.)

BRILL.

Victor Lenher und H. B. North, *Die Einwirkung von Thionyl- und Sulfurylchlorid auf Selen und Selendioxyd*. Werden *Selendioxyd* und *Thionylchlorid* zusammengebracht, so wirken sie sofort unter starker Wärmeentw. aufeinander ein, u. zwar entsprechend der Gleichung: $2\text{SOCl}_2 + \text{SeO}_2 = \text{SeCl}_4 + 2\text{SO}_2$. Die Rk. wird am besten in der Weise ausgeführt, daß SeO_2 in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einem Glasrohr in den Dämpfen von Thionylchlorid erhitzt wird.

Selen u. Thionylchlorid wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig aufeinander ein. Erst bei 300° nimmt die Rk. einen schnellen Verlauf. Am besten erhitzt man elementares Se, wie das Dioxyd, im Rohr in den Dämpfen von Thionylchlorid. Der Reaktionsverlauf entspricht der Gleichung:



Selen und Sulfurylchlorid reagieren zusammengebracht sofort unter starker Wärmeentw. miteinander. Die Einw. geht gleichfalls am besten vor sich, wenn Se im Rohr in den Dämpfen von Sulfurylchlorid erhitzt wird. Sie entspricht der Gleichung: $2\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{Se} = \text{SeCl}_4 + 2\text{SO}_2$.

Selendioxyd und Sulfurylchlorid wirken auch bei erhöhter Temperatur und starkem Druck nicht aufeinander ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 33—35. Jan. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Gregory Paul Baxter, Charles Hendee Hickey u. Walter Chapin Holmes. *Der Dampfdruck von Jod*. Die Verss. wurden nach der dynamischen Methode ausgeführt, derart, daß ein gemessenes Vol. trockener Luft über Jod geleitet und das verdampfte Jod in Natriumsulfid absorbiert wurde. Seine Best. erfolgte durch Fällung als AgJ und Wägung. Die Resultate sind die folgenden:

Temp.	Joddruk in mm	Temp.	Joddruk in mm	Temp.	Joddruk in mm
0°	0,090	30°	0,469	45°	1,498
15°	0,131	35°	0,699	50°	2,154
25°	0,305	40°	1,026	55°	3,084

Nach der CLAUSIUSschen Gleichung berechnet sich hieraus die Verdampfungswärme des Jods zu 15,1 Cal. Nach den Messungen von RAMSAY und YOUNG (J. Chem. Soc. London 49. 453) erhält man für höhere Temperaturen etwa denselben Wert, für niedere dagegen sehr schwankende u. zu kleine Zahlen. Offenbar sind die bei tieferen Temperaturen ausgeführten Messungen dieser Forscher unsicher. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 127—36. Febr. 1907. [29/10. 1906.] Cambridge, Mass.) SACKUR.

Joh. Plotnikow, *Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff*. I. Verss. im Dunkeln. Unter Anschluß von Licht wird in einem Glasrohr mit gut angepaßtem Glasschwimmer (zur Trennung der Fl. von Luft) im Thermostaten Jodkaliumlag., Salzsäure und eine Lag. von Sauerstoff und W. zusammengebracht u. von Zeit zu Zeit Proben entnommen u. analysiert. Es wird so die Geschwindigkeit der Rk. $2\text{KJ} + 2\text{HCl} + \text{O} = \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ gemessen. Das bei dieser Rk. freiwerdende Jod wird durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. Zur Best. des ursprünglichen Sauerstoffgehaltes der Lag. wird zu Beginn eine Probe genommen und am Licht so lange stehen gelassen, bis die Rk. vollständig vor sich gegangen ist, und dann die darin abgeschiedene J-Menge titriert, die der Anfangskonzentration des O in der Reaktionsfl. im Glasrohr entspricht. Bei großem Überschuß von KJ und HCl im Verhältnis zum O erfolgt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration mit der Zeit nach einer Rk. erster Ordnung. Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der HCl- und KJ-Konzentration ergibt sich nach dem VAN'T HOFFschen Verf., daß in der Gleichung für die Geschwindigkeit (innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes von 0,07—0,6 n. KJ u. 0,6—4 n. HCl) die Konzentration von KJ mit der $\frac{2}{3}$ -Potenz, die von HCl mit der $\frac{1}{3}$ -Potenz einzusetzen sind. Die Geschwindigkeiten der Rk. im Dunkeln lassen sich in der Tat sehr gut durch die empirische Formel:

$$-d[\text{O}_2]/dt = k[\text{O}_2][\text{KJ}]^{\frac{2}{3}}[\text{HCl}]^{\frac{1}{3}}$$

wiedergegeben. Der Temperaturkoeffizient der Rk. pro 10° wird zu 2,86 gefunden (gemessen zwischen 18 und 30°).

Was den Einfluß von Katalysatoren anlangt, so wirkt Cu^{++} mäßig beschleunigend, Fe^{++} , $\text{Fe}^{++} + \text{Cu}^{++}$ beschleunigen mit allmählicher Abnahme ihrer Wrkg. Salpetrige S. (KNO_2) wirkt sehr stark beschleunigend (noch in Konzentrationen von 0,00000006 n.), doch nimmt infolge Zers. der S. diese katalytische Wrkg. sehr schnell ab.

II. Verss. im Licht. Als Lichtquelle dient eine SCHOTTsche *Uviolampe*, die, wie besondere Verss. mit dem Reaktionsgemisch zeigen, am negativen Pol die kleinste Lichtintensität zeigt, von der Rohrmitte an bis nahe zum positiven Pol aber vollständig gleichmäßig und konstant Licht aussendet. Die Unters. erfolgt analog wie bei der Dunkelrk. Bei großem Überschuß von KJ u. HCl erfolgt die Sauerstoffabnahme wie im Dunkeln nach der ersten Ordnung u. ohne Induktionsstadium oder Nachwrkg.; vergleicht man die Konstanten mit denen der Dunkelrk., so zeigt sich, daß die letztere nur etwa 0,7% der Lichtrk. ausmacht.

Besonders wirksam für die Rk. sind die blauen Strahlen, während die violetten gar nicht zu wirken scheinen. Verss. mit Lichtfiltern von KJ, O_2 -Lag., HCl und dem Reaktionsgemenge, sowie Verss. mit Zusatz von J zeigen, daß die Lichtabsorption der Reaktionsbestandteile oder des entstehenden Jods ohne Einfluß auf die Rk. sind. Es liegt also hier ein Fall einer starken photochemischen Aktivierung vor, bei dem keine Lichtabsorption wahrnehmbar ist.

Was die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität anbelangt, so geht aus Verss. in verschiedenen Entfernungen von der Lichtquelle,

sowie bei Abschwächung der Lichtstärke durch Schichten von Seidenpapier hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante proportional der ersten Potens der Lichtstärke I ist. Aus der Abhängigkeit dieser Konstanten von den Konzentrationen von KJ u. HCl ergibt sich die Geschwindigkeit der Sauerstoffabnahme:

$$-dO_2/dt = K' \cdot I \cdot [O_2] \cdot [KJ]^n \cdot [HCl]^m.$$

Während also die Ordnung der Lichttrk. in Bezug auf KJ dieselbe ist wie die der Dunkelrk., ist die Ordnung bezüglich HCl im Licht eine andere als im Dunkeln. Der Temperaturkoeffizient pro 10° ist 1,4. Zusatz von *Uranin*, *Urannitrat*, *Eosin*, *Stärke*, aber auch von $CuSO_4$ (das im Dunkeln beschleunigt) vermindern die Geschwindigkeit; *Chininulfat*, *Asculin*, *Chloroform* wirken beschleunigend. (Z. f. physik. Ch. 58. 214—44. 19/2. 1907. [11/11. 1908.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Robert Pohl, *Über die Zersetzung von Ammoniak und Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung*. Der durch einen SIEMENSschen Ozonisorator hindurchgehende Strom setzt sich aus Leitungs- und Verschlebungstrom zusammen. Dem letzteren kann man nach völligem Evakuieren messen, den ersteren daher als Differenz berechnen. Seine Kenntnis ist notwendig zur Entscheidung, ob das FARADAYsche Gesetz für Rkk., die durch dunkle elektrische Entladung hervorgerufen werden, gültig ist. Sowohl für die Zers. des Ammoniaks, wie die B. von Ozon ist dies keineswegs der Fall. Die Ausbeute bleibt wesentlich hinter der theoretisch berechneten zurück u. ist in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig. Die zur Zers. eines Mols Ammoniak notwendige Elektrizitätsmenge schwankt zwischen 1950 und 6500 Coulombs, für die Ozonisierung eines Mols O_2 zwischen 360 und 1000 Coulombs. Die Ausbeute steigt mit wachsendem Druck und größerer Geschwindigkeit des Spannungsanstieges und sinkt mit zunehmenden Werten der Feuchtigkeit, des Potentials und der Stromdichte. Ein Maximum der Ökonomie wurde bei einer Spannung von 6500 Volt erhalten. Eine Pferdekraftstunde vermag etwa 1,3—2,5 g NH_3 und 21—46 g O_3 zu liefern.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks verläuft anfänglich nach einer monomolekularen Gleichung; im weiteren Verlaufe der Rk. verlangsamt sich die Zerfallsgeschwindigkeit, weil die B. von NH_3 aus den Komponenten der Zers. entgegenwirkt. (Ann. der Physik [4] 21. 879—900. 14/12. [20/9.] 1906. Berlin. Phys. Inst. der Univ.) SACKUR.

L. M. Dennis und Helen Isham, *Stickstoffwasserstoffsäure V*. Es wird zunächst die Darst. der folgenden Salze der Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben. Cu-Salz, $CuN_3 \cdot 2NH_3$, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Kupferhydroxyd noch feucht mit überschüssiger wss. HN_3 schüttelt und die entstandenen dunkelgrünen Flocken auf dem Filter mit konz. NH_3 behandelt. Es entsteht eine dunkelblaue Leg., aus der sich das Salz in tief dunkelgrünen Krystallen ausscheidet. Das Salz explodiert beim Erhitzen oder beim Schlag mit großer Heftigkeit, man kann aber bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gefahr damit arbeiten. Unl. in W., ll. in verd. Säuren. Wird das aus $Cu(OH)_2$ u. HN_3 erhaltene grüne Prod. auf dem Filter mit Pyridin behandelt, so entsteht eine dunkelgrüne Leg., aus der in Form sehr feiner brauner Nadeln das Salz $CuN_3 \cdot 2C_4H_9N$ ankrystallisiert. Ist weniger explosiv, als das NH_3 -haltige Salz, unl. in W., ll. in verd. Säuren. — Das Zn-Salz, $ZnN_3 \cdot 2NH_3$, wurde dargestellt durch Auflösen von Zn in einer 6%igen methylalkoh. Leg. von HN_3 und Einleiten von trockenem NH_3 in die Leg. Große weiße, verzweigte Nadeln, die durch W. hydrolysiert werden und beim Erhitzen sich zersetzen, ohne zu explodieren. Wird Zn in 6%iger wss. HN_3 gelöst und die Leg.

mit Pyridin versetzt, so erhält man das Salz $\text{ZnN}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Weiße Krystalle (aus Pyridin), unl. in W., l. in verd. Säuren. — Löst man frisch gefälltes Nickelcarbonat in ca. 6%iger wss. HN_3 und fügt zur Lag. so viel Pyridin, daß der zuerst gebildete Nd. sich wieder löst, so krystallisiert aus der Lag. das Salz $\text{NiN}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ in Form großer grüner, prismatischer Krystalle, die sich an feuchter Luft allmählich zersetzen. Wird der zuerst entstandene Nd. abfiltriert, mit wenig Pyridin gewaschen, dann in überschüssigem Pyridin gelöst und die Lag. im Vakuum-exsiccator möglichst schnell zur Trockne gebracht, so entsteht das Salz $\text{NiN}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Zers. sich bedeutend schneller, als das Salz mit $4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. — Analog wie das entsprechende Ni-Salz wurde das Co-Salz $\text{CoN}_3 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ dargestellt. Kleine rote Krystalle, die sich an feuchter Luft zersetzen. — Silbernitrid, AgN_3 , löst sich in NH_3 und krystallisiert aus dieser Lösung in großen, farblosen, NH_3 -freien Krystallen. — Die Halogenwasserstoffsäuren geben mit Hydroxylamin normale u. basische Salze. Mit HN_3 konnten Verfasser nur das Dihydroxylammoniumsalz, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HN}_3$, erhalten, und zwar durch Eindampfen eines Gemisches der methylalkoh. Legg. beider Stoffe.

Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure. Für die Best. der Stickstoffwasserstoffsäure haben CURTIUS (J. f. pr. Ch. 58. 269) DENNIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 947) und DENNIS und DOAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 970) Methoden angegeben, die auf der Fällung als AgN_3 beruhen. Vf. haben Verss. über die Fällung von AgN_3 unter wechselnden Versuchsbedingungen ausgeführt. Aus den Resultaten derselben ergibt sich das Folgende: 1. AgN_3 löst sich in freier HNO_3 , auch wenn letztere in sehr kleinen Mengen zugegen ist. 2. AgN_3 kann quantitativ aus neutralen oder freie Essigsäure enthaltenden Legg. gefällt werden. 3. Die Zwg. von Phenolphthalein beeinflusst die Fällung des AgN_3 nicht.

Die Verss. ergaben ferner, daß HCl u. HN_3 in befriedigender Weise dadurch getrennt werden können, daß man beide Säuren mit AgNO_3 fällt und den Nd. mit 1. HNO_3 (1:4) behandelt. AgN_3 geht in Lag., während AgCl unverändert zurückbleibt.

Methylalkoholische HN_3 wurde dargestellt durch Einleiten von HN_3 aus KN_3 u. H_2SO_4 in Methylalkohol. Die Konzentration der erhaltenen Leg. ist bei Anwendung von konz. H_2SO_4 bedeutend geringer, als wenn H_2SO_4 2:1 verwendet wird. Das entwickelte Gas wurde durch CaCl_2 getrocknet.

Verss. zur Reduktion von HN_3 und ihrer Salze zu NH_3 in saurer Leg. unter Anwendung der von ASBOTH (C. 86. 161) angegebenen Modifikation der JELDAHLschen Methode und in alkal. Leg. nach der Methode von BARDACH (Z. anal. Ch. 36. 776; C. 98. I. 804) ergaben, daß $\frac{1}{2}$ des N in NH_3 übergeführt wird, und daß die Reduktion in saurer Leg. zu einer quantitativen Methode ausgestaltet werden könnte, wenn es möglich wäre, den eintretenden Verlust einer kleinen Menge HN_3 zu vermeiden.

Die Rk. zwischen HN_3 und HCl verläuft bei Einw. von gasförmiger HCl auf wasserfreie HN_3 in derselben Weise, wie es CURTIUS für verd. wss. Legg. festgestellt hat, d. h. nach der Gleichung: $3\text{HN}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{N}_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 18—31. Januar 1907. [Oktober 1906.] Cornell University.

ALEXANDER.

H. Morel Kahn, *Löslichkeit des Kohlenstoffs in Barium- und Strontiumcarbid*. Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 49; C. 1906. II. 588.) Um eine so rasche Zers. der beiden Carbide während des Erhitzens zu vermeiden, hat Vf. den Tiegel, welcher das betreffende Carbid enthielt, bedeckt und in einen zweiten, weit größeren Tiegel gestellt u. den Zwischenraum zwischen beiden mit Petroleumkoks ausgefüllt. Erhitzt wurde durch einen konstanten Strom von 550—600 Amp. und 40 Volt. Die Resultate waren folgende:

	6	7	8	9	10	in Minuten
1.	1,25—1,50	2,55	2,77	3,90—3,90	4,20—4,30	5,40—6,30% C.
2.	1,30—1,50	2,10—2,25	2,75—3,20	4,45	6,15—6,25	— " "

1. — Bariumcarbid. 2. — Strontiumcarbid.

Es besteht für alle 3 Carbide eine Temperaturgrenze, nach deren Überschreitung die Resultate nicht mehr untereinander vergleichbar sind; neben der Löslichkeit des Kohlenstoffs treten dann die Erscheinungen der Zers. und des Siedens der Carbide auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 107—99. [28/1.*]) DÜSTERREICH.

R. W. Wood, *Bemerkung über die Selbstumkehrung der Wasserstofflinien*. Es ist schwierig, die von vielen Autoren beschriebene Umkehrung der roten Wasserstofflinie in GEISSLERschen Röhren zu beobachten. Vf. schildert einen Vers. mit einer großen Wasserstoffröhre als Lichtquelle, welcher zeigt, daß das Absorptionsvermögen für Licht von der Wellenlänge $H\alpha$ viel größer ist als für solches der Wellenlängen der Linien $H\beta$ oder $H\gamma$. (Physikalische Ztschr. 7. 926—27. 15/12 [25/10.] 1906.) SACKUR.

Albert Lessing, *Über die Diffusion elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs durch Palladium*. Für die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium ist das Potential maßgebend, das die betreffende Elektrode durch die Wasserstoffbeladung erhält. Nach WINKELMANN (Ann. der Physik [4] 17. 589) ist die Diffusionsgeschwindigkeit von nascerendem Wasserstoff durch Fe der „wirksamen Spannung“ proportional; doch lassen sich auch die WINKELMANNSchen Resultate nach den Anschauungen des Vfs. erklären. Das Außen- u. Innenpotential einer Pd-Platte wird gegen eine Quecksilbernormalelektrode gemessen u. auf Wasserstoff umgerechnet. Das Außenpotential wird fast mit dem Moment des Stromschlusses konstant, das Innenpotential zeigt erst eine gewisse Zeit nach dem Stromschluß einen Gang. Durch die Verss. verändert sich leicht das Pd und damit die Diffusionsgeschwindigkeit. Aus vergleichbaren Versuchsreihen folgt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Potential wächst. Bedeutet E_μ das einem Gasdruck μ entsprechende Innenpotential und E_γ das einem Gasdruck γ entsprechende Außenpotential, so folgt aus den Messungen, daß $E_{\mu_1} - E_{\mu_2} = 2(E_{\gamma_1} - E_{\gamma_2})$ ist. Nach HORTSMA ist der Wasserstoff im Pd bei mäßiger Konzentration atomar, bei höherer aber molekular gelöst, was mit obigem Befund übereinstimmt. Nähern sich die beiden Potentiale, d. h. ist die Konzentration des Wasserstoffs auf beiden Seiten der Platte größer, so wird allmählich $E_{\mu_1} - E_{\mu_2} = E_{\gamma_1} - E_{\gamma_2}$; d. h. der Molekularzustand des Wasserstoffs ist auf beiden Plattenseiten derselbe. Eine Diskussion der Resultate WINKELMANNs und der vorliegenden führt zu dem Schluß: Bei der Diffusion elektrolytisch entwickelten Gases durch Metalle muß man, wie bei allen Diffusionserscheinungen, die Diffusionsgeschwindigkeit der an jeder Stelle herrschenden Konzentrationsdifferenz proportional setzen. Die Potentialmessung dient lediglich zur Best. der Gaskonzentration in den untersuchten Metallen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 569—75. 30/11. [2/11.*] 1906. Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jaroslav Milbauer, *Oxydation des Wasserstoffs mittels Schwefelsäure*. Vf. untersucht die B. von Schwefeldioxyd beim Durchleiten von Wasserstoff durch Schwefelsäure also die Rk.: $H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur (17—25°) ist das Verhalten des Wasserstoffs verschieden, je nach dessen vorhergegangener Reinigung. Unvollständig gereinigter H_2 entwickelt, durch H_2SO_4 geleitet, beträchtliche Mengen SO_2 . Dagegen ist die von sorgfältig mittels wein-

alkal. Cuprisulfat oder alkal. Bleislag. und Chromschwefelsäure gereinigtem Wasserstoff oder von elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff beim Durchleiten durch konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Menge SO_2 in der Regel unter der Nachweisbarkeitsgrenze. Man kann also bei gewöhnlichen analytischen Arbeiten so gereinigten H_2 ohne Gefahr durch konz. H_2SO_4 trocknen.

Bei höherer Temperatur wird die Rk. eingehend untersucht, indem sehr reiner Wasserstoff (gereinigt durch Cuprisulfat, Cuprioxyd, alkal. Permanganatlag., Chromschwefelsäure, erhitzten Platinschlamm und Natronkalk) durch konz. H_2SO_4 geleitet wird, die in einem Zersetzungscolben im Ölthermostaten auf 174° erhitzt wird. Die App., Gasometer und Thermostat, sind im Original sehr eingehend beschrieben. Das gebildete SO_2 wird in $\frac{1}{100}$ -n. Jodlag. absorbiert und mit $\frac{1}{100}$ -n. Natriumarsenit titriert. Die Durchleitungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wird stets gleich groß erhalten. Die pro Zeiteinheit gebildete Menge SO_2 war konstant, was unter gewissen Annahmen (Konzentrationen des H_2 und der H_2SO_4 konstant und groß, Konzentration von SO_2 gegen die erstere vernachlässigbar) mit der Formel für eine bimolekulare Rk. übereinstimmt. Temperaturerhöhung erhöht in normaler Weise die Reaktionsgeschwindigkeit, die schon bei etwa 140° beträchtlich wird.

Geringe Mengen von W. (nämlich Änderung der Konzentration der Schwefelsäure von 91–95%) waren praktisch ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Licht wirkt nicht katalysierend. Der Einfluß von anderen Katalysatoren wird sehr eingehend untersucht. Beschleunigend wirken der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit nach: Os, Pd, Ir, *Platinmohr*, *Platinschwamm*, *Mercurisulfat*, Se, *Tantaloxyd*, *Cerisulfat*, Sb_2O_3 und Au. Verzögernd wirken: V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , unl. Sulfate wie *Thorium*, *Zink* u. *Magnesiumsulfat*, sowie andere suspendierte Stoffe, wie SiO_2 . — Bei einigen Katalysatoren, wie FeSO_4 , *Mercurisulfat*, Te, traten durch Oxydation, bei anderen, wie OsO_4 , MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , durch Reduktion des Katalysators Komplikationen ein. CuSO_4 aq. wirkt erst dann als positiver Katalysator, nachdem es bei höherer Temperatur (280°) entwässert u. sonach in der H_2SO_4 l. wurde. — Von *Selen* wird angenommen, daß es als typischer chemischer Überträger nach den Gleichungen:



fungiert. — Mit der Konzentration der untersuchten Katalysatoren steigt deren Wrkg. bis zu einem Maximum, das der Löslichkeitsgrenze der Sulfate entsprechen dürfte.

Für Gemische von Katalysatoren von entgegengesetzter Wirkungsweise war die Beschleunigung in der Regel größer als die Berechnung durch Subtraktion ergeben würde. Folgende spezielle Fälle wurden beobachtet: Se vernichtet den Einfluß von *Mercurisulfat*; Pt + HgSO_4 wirken so, wie wenn HgSO_4 allein, Pt u. Se, als ob nur Se vorhanden wäre. As_2O_3 vernichtet die Wrkg. des Pt. (Z. f. physik. Ch. 57. 649–84. 12/2. Prag. Chem. Lab. der K. K. böhm. techn. Hochschule.)

BRILL.

M. Padoa und L. Cambi, *Über die Fällungsbedingungen der Metallsulfide* (cf. BRUNI u. PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [6] 14. II. 525; C. 1906. I. 215.) Wenn das Metallsulfid und der Schwefelwasserstoff dem Verdünnungsgesetz gehorchen, gilt die Gleichung: $\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{n+}][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{K_1}{K_2[\text{MS}]} = K$. Dabei ist auf Hydrolyse des Salzes keine Rücksicht genommen. Temperatur und Druck müssen das Gleichgewicht stark beeinflussen. Der Absorptionskoeffizient des H_2S in W. und

Die Löslichkeit des ZnS in OCS_2 , die etwas geringer ausgedrückt worden ist, steht zwischen der des ZnS und des FeS .

Der theoretische Teil schließt mit Diskussionen über die Priorität der einschlägigen Untersuchungen.

Die Bestat. der Verff. erstrecken sich auf den Druckbereich 15 mm bis 9 Atmosphären. Der Druck wird bestimmt, bei dem die Fällung eintritt bei verschiedenen Konzentrationen der Salze u. der Säuren. Untersucht werden CdCl_2 , ZnSO_4 , ZnCl_2 und FeSO_4 . Neutrale CdCl_2 -Lsgg. werden bereits durch H_2S von 15 mm Druck gefällt, während bei Zn-Salzen ein höherer Druck erforderlich ist. Eine neutrale, $1/10$ -n. FeSO_4 -Lsg. wird gefällt, wenn der Schwefelwasserstoff zwischen 20 u. 30 cm Druck hat, ist die Lsg. $1/150$ -n. schwefelsauer, so muß der Druck fast eine Atmosphäre betragen, bei $1/1000$ -n. S. 2,7 Atmosphären, bei $1/100$ -n. S. 5,5 Atmosphären, bei $1/500$ -n. S. bereits 9,2 Atmosphären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 787—96. [16/12.* 1906.] Bologna. Laboratorio f. allgem. Chem. d. Universit.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Jänecke, *Über die chemischen Verbindungen von Kalium mit Quecksilber*. KURNAKOW hat (Ztschr. f. anorg. Ch. 23. 445; C. 1900. I. 584) das Schmelzdiagramm für Mischungen von K u. Hg aufgenommen und gezeigt, daß K u. Hg folgende Verbb. miteinander bilden: KHg , KHg_2 , u. ferner 3 Verbb., deren genaue Zus. er nicht feststellen konnte, da er die Temperaturen des beginnenden Erstarrens und nicht die eutektischen u. Übergangstemperaturen beobachtet hat. Vf. nimmt das genaue Zustandsdiagramm der K-Hg-Legierungen auf. Im allgemeinen wird dasselbe in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm KURNAKOWS gefunden. Die Messung der niedrigen Temperaturen bis hinab zum F. des Hg geschah mittels Pentanthermometers. Für die Unters. der K-reicheren Legierungen wurde K im H-Strom geschmolzen und dann unter Luftabschluß gerührt u. Hg zugefügt.

Aus dem Diagramm des Originals geht zunächst hervor, daß die Vervollständigung der Schmelzkurven die Existenz zweier eutektischen Mischungen mit den Temperaturen $+47$ und -43° und den ungefähren Zus. K_2Hg_{15} u. K_2Hg_8 ergibt. Von Verbb. sind in der Mischungsreihe zwischen K und KHg keine vorhanden. KHg ist geschmolzen fast goldglänzend, F. 178° , gibt beim Erstarren unter Umrühren unter Paraffin feine Nadeln. Für KHg wird F. 279° bestimmt. Ferner bestehen folgende 3 Verbb., die durch Knickpunkte in der Schmelzkurve u. durch einheitliche Krystallisation charakterisiert sind: K_2Hg_2 , zentimeterlange Stäbchen, F. 204° ; K_2Hg_6 , kleine, sechseckige Schuppen, F. 173° , und KHg_2 , regulär, besonders Würfel, F. 70° . (Z. f. physik. Ch. 58. 245—49. 19/2. Hannover. Techn. Hochsch.)

BRILL.

Robert H. Clark, *Die Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen von Kaliumbromat, Kaliumjodid und Salzsäure*. Trotz mehrfacher Unters. ist der Reaktionsmechanismus der Oxydation von KJ durch KBrO_3 in Ggw. von HCl noch nicht aufgeklärt. Vf. benutzt die Methode von BRAY (The Journ. of Physical Chem. 7. 93; C. 1903. I. 907), nämlich die Rk. nur so weit gehen zu lassen, daß die Konzentrationen der an der Rk. teilnehmenden Stoffe sich nicht merklich ändern. Bei 30° Grad wurden dann die folgenden Resultate erhalten: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der ersten Potenz der Konzentration des Bromats, des Jodids und der zweiten Potenz der S. Das entstehende Bromid wird ebenfalls oxydiert, doch verlaufen die beiden Oxydationen nebeneinander, ohne sich in ihrer Geschwindigkeit zu beeinflussen. Ebenso wenig übt das entstehende freie Jod einen merklichen verzögernden Einfluß aus. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwin-

digkeit ist für 10 Grad = 1,85. In einem Anhang werden die älteren Verss. von MAGNANI, OSTWALD und NOYES (Gas. chim. ital. 20. 37; Z. f. physik. Ch. 2. 127 u. 19. 599) nach der erhaltenen Formel berechnet; sie lassen sich gut durch dieselbe darstellen. (The Journ. of Physical Chem. 10. 679—700. Dez. [Juni] 1906. University of Toronto.)

SACKUR.

R. W. Wood, *Fluorescenzspektren und Spektren magnetischer Drehung des Natriumdampfes und ihre Analyse*. (Physikalische Ztschr. 7. 873—92. 1/12. [7/10.] 1906. — C. 1906. II. 1906.)

SACKUR.

W. Meyerhoffer u. J. H. Van't Hoff, *Krystallisierte Calciumborate*. Die Darst. der Calciumborate wird erschwert durch die Neigung zur B. von amorphen Körpern, sowie durch das Entstehen labiler Verbb., die sich infolge ihrer langsamen Umwandlung schwer entfernen lassen. Zur Best. von Ca wurde eine gewogene Probe (etwa 150 mg) mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Methylorange titriert (im S. mit einem kleinen Überschuß lösen und mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali zurücktitrieren) und diese Fl. zur Best. der Borsäure unter allmählichem Zufügen von Mannit mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali u. Phenolphthalein weiter titriert. W. kann durch Erhitzen einer Probe im Pt-Tiegel bestimmt werden.

1. *Monoborate. Hexahydrat*, $B_2O_3 \cdot Ca \cdot 6H_2O$ (längliche Sechsecke, von DITTE als Heptahydrat beschrieben). 12,4 g Borsäure, 11,4 g Ätznalk, 11 g wasserfreies $CaCl_2$ wurden in je 100 ccm W. gel., die Kalilauge mit 10 ccm $CaCl_2$ -Lsg. ausgefällt und filtriert, und das übrige $CaCl_2$ zugegeben. Von dieser Kalkmilch wurde der w. Borsäurelsg. so viel hinzugegeben, daß eben eine bleibende Trübung entstand, und diese Lsg. nach dem Filtrieren unter Umschütteln (je 10 ccm pro Minute) zu der mit Borat geimpften Kalkmilch gegeben, ohne den neutralen Punkt zu überschreiten. Bei 45,5° gehen die Krystalle in Dihydrat über. Bei vorsichtigem Erwärmen in W. unterhalb 50° entsteht α -Tetrahydrat, $B_2O_3 \cdot Ca \cdot 4H_2O$ (länglich rechteckig); die umgekehrte Umwandlung vollzieht sich unweit 24°. Beim Erhitzen wandelt sich das α -Tetrahydrat in eine β -Form (augtähnliche Krystalle) um. NaCl befördert diese nicht umkehrbare Umwandlung; in 10%iger NaCl-Lsg. erfolgt sie schon bei 40°. Aus dem Hexahydrat bildet das β Tetrahydrat sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

2. *Triborate. Dodekahydrat*, $B_3O_6 \cdot Ca \cdot 12H_2O$, aus Hexahydrat (10 g) Borsäure (20 g) u. W. (300 ccm). — *Octohydrat*, $B_3O_6 \cdot Ca \cdot 8H_2O$, (doppelbrechende Blättchen) aus dem Dodekahydrat durch spontane Umwandlung, eventuell durch Impfen. — *Tetrahydrat*, $C_6O_6 \cdot Ca \cdot 4H_2O$ (doppelbrechende, kleine Rechtecke) aus dem Octohydrat durch langsame Umwandlung.

3. *Colemannitreihe. Nonohydrat*, $B_3O_6 \cdot Ca_2 \cdot 9H_2O$ (augtähnliche Formen) aus Hexahydrat (25 g) durch Erwärmen (100°) mit Borsäurelsg. (8,6 g auf 150 ccm) oder durch W. von gewöhnlicher Temperatur aus Triboratoctohydrat. — *Heptahydrat*, $B_3O_6 \cdot Ca_2 \cdot 7H_2O$ (längliche Rechtecke, vielleicht mit dem Hexahydrat von KBAUT identisch), aus dem Nonohydrat durch Erhitzen mit 3%iger Borsäurelösung bei 100°. (LIEBIGS Ann. 351. 100—7. [LIEBIG-Festschrift.] 22/2. 1907. [21/5. 1906].) GROSCHUFF.

Em. Vigouroux, *Einwirkung des Siliciumchlorids auf Chrom*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 828; 142. 635. 1270; C. 1906. I. 123. 1322; II. 216.) Durch wiederholtes Überleiten von Siliciumchlorid über fein pulverisiertes, metallisches Chrom bei einer Temperatur von annähernd 1200° erhielt Vf. das bereits von LEBEAU u. FIGUERAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1329; C. 1903. II. 94) dargestellte *Chromacid* Cr_2Si_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 83—85. [14/1.])

DÜSTERBEHN.

Albert Colson, *Über ein Chromsulfat, dessen Säure völlig maskiert ist, und über das Gleichgewicht der Chromlösungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 402; C. 1906. I. 994.) Zur Darst. des neuen Sulfats löst man die grünen Blättchen des künstlichen Chromsulfats in W., dunstet die Lag., nachdem sie mehrere Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt worden war, bei gewöhnlicher Temperatur ein, behandelt den Rückstand mit 75%ig. A., versetzt die Fl. mit einer größeren Menge von absol. A., gießt von dem rasch zu einer grünen Krystallmasse, $O \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, erstarrenden Öl ab, verdunstet die Fl. im Vakuum u. trocknet den Rückstand einen Monat lang ebendasselbst. Grüne, durchscheinende, hygroskopische Blättchen von der Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, unl. in gewöhnlichem A., langsam l. in 70%ig. A. Von der S. dieses Sulfats, welches von dem grünen, in der Hitze bereiteten Sulfat RECOURAS verschieden ist, reagiert in frisch bereiteter Lag. kaum $\frac{1}{100}$ mit $BaCl_2$. Dieses neue Chromsulfat scheint mit den l. c. beschriebenen identisch zu sein.

Aus diesen Vers. ergibt sich, daß eine k. bereitete, im Gleichgewicht befindliche Chromsulfatlag. nicht nur ein violettes und ein grünes Salz, sondern verschiedene grüne Salze enthält, nämlich die beiden oben erwähnten Verbb. und außerdem das Sulfat $Cr_2SO_4(OH)_2(SO_4H)_2$, welches sich allmählich in das violette Salz verwandelt. Mit der Zeit bildet sich dann ein Gleichgewicht zwischen diesen vier Salzen heraus. Das Gleichgewicht in h. Lagg. ist ein völlig anderes, da hier unter dem Einfluß der Hitze S. in Freiheit gesetzt wird unter gleichzeitiger Kondensation des Chromsalzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 79—81. [14/1.])

DÜSTERBEHN.

F. von Lerch, *Über die Strahlung von Thorium A.* Es wurde die Strahlung des Thoriums B einerseits, die des Th A + Th B andererseits durch variable dünne Schichten von Al absorbiert. Falls das Th A strahlenlos zerfällt oder Strahlen von demselben Durchdringungsvermögen aussendet wie Th B, so hätten beide Vers. gleichartig ausfallen müssen. Es ergab sich, daß dünne Al-Schichten die Strahlung des Th A + B mehr reduzieren als die des Th B allein, daß die Verhältnisse durch dickere Schichten jedoch umgekehrt werden. Daraus folgt, daß Th A eine Strahlung aussendet, die zum Teil weniger durchdringend, zum größeren Teil aber durchdringender ist als die α -Strahlen des Th B, bzw. Th C. (Physikalische Ztschr. 7. 913—15. 15/12. [15/11.] 1906. Wien. II. Phys. Inst. der Univ.)

SACKUR.

Paul Lebeau, *Über ein neues von GIN beschriebenes Mangansilicid.* Vf. ist der Ansicht, daß das künstlich von GIN (S. 699) durch Reduktion von Rhodonit erhaltene Mangansilicid kein einheitliches Prod., sondern unreines $SiMn$, gewesen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 85—86. [14/1.])

DÜSTERBEHN.

E. Wedekind, *Über magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen.* (Of. Z. f. Elektroch. 11. 850; C. 1906. I. 124.) Das unmagnetische $MnAs$ geht durch Erhitzen in die magnetische Verb. Mn_3As über. Auch *Manganphosphid* gibt es mehrere, die teils magnetisch, teils unmagnetisch sind. *Mangan-carbid*, Mn_3C , im elektrischen Ofen dargestellt, ist magnetisch, während das Silicid, Mn_3Si , stets unmagnetisch ist. Das *Wismutid* ($MnBi$?) ist stark magnetisch, obwohl das Bi typisch diamagnetisch ist. Das *Nitrid* kann nur magnetisch erhalten werden, wenn es auf die Temperatur des Knallgasgebläses erhitzt wird, und wenn es nicht mit Stickstoff, sondern mit Ammoniak dargestellt wird (Mn_3N ?). Die im Verbrennungs-ofen dargestellten Verbb. Mn_3N , u. Mn_3N_2 , zeigen keinen Ferromagnetismus. Die Temperatur ist hier also von größtem Einfluß. MnS wird durch Erhitzen etwas stärker magnetisch. Vollkommen wasserfreies *Jodür* ist ferromagnetisch. Wss. *Mangansulfat* zeigen eine stärkere Suszeptibilität als *Ferri-sulfat*. — Die quantitative Unters. der Manganverbb. ist, da man schlecht geschmolzene Stücke

erhält, schwierig. Nur vom *Borid* und vom *Antimonid* konnten Stücke erhalten werden. Ihr Magnetismus ist von der Größenordnung des Fe, doch konnte noch keine Sättigung erreicht werden.

Die hohen Temperaturen scheinen nicht im Sinne einer Energiefuhr zu wirken, sondern es werden die magnetisch-stabilen manganreichsten Verbb. gebildet. Der Ferromagnetismus ist nicht nur eine atomistische Eigenschaft, sondern auch eine molekulare. In bestimmten Verbb. oder Legierungen können magnetisch sein Cr, Mn, Fe, Co u. Ni. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 412—16. 30/10. 1906; Physikal. Ztschr. 7. 805—8. 1/11. [18/9.*] 1906. Stuttgart-Tübingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Elster u. H. Geitel, *Über die Abscheidung radioaktiver Substanzen aus gewöhnlichem Blei*. Die Vff. bestätigen den Befund anderer Forscher, daß sich Luft in Pb-Gefäßen stärker ionisiert als in anderen Gefäßen. Das Pb sendet selbst keine merklichen durchdringenden Strahlen aus, sondern wirkt absorbierend auf die allgemein auf der Erde vorhandene, stark durchdringende Strahlung. Stark radioaktives Pb (aus Pechblende) gibt trotz seiner enormen, ionisierenden Wrkg. keine Radiumemanation. β -Strahlen sind nur in unerheblichem Maße vorhanden, α -Strahlen hingegen beträchtlich. — 1 kg künftliches PbO wird in konz. HCl eingetragen, das gelöst gebliebene PbCl_2 mit H_2SO_4 gefällt. Behandeln des Filtrats mit H_2S gibt einen aktiven Nd.; ähnliches finden die Vff. mit reinem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Man erhält also aus Pb-Präparaten einen radioaktiven Körper nach wesentlich demselben Verf., nach dem Ra E und F gewonnen werden. Kontroll- und blinde Vers. sichern das Resultat. — Es ist möglich, aber nicht bewiesen, daß die Radioaktivität von Ra, als einem ständigen Begleiter des Pb, herrührt. Erst die Unters. der Strahlungen kann die Entscheidung bringen, ob das Pb ein selbständiges aktives Element ist oder nicht. Es werden hauptsächlich α -Strahlen ausgesendet. Die Aktivität nimmt langsam ab. Die Unters. größerer Pb-Mengen u. namentlich recht alter Pb-Proben ist erwünscht. (Physikal. Ztschr. 7. 841—44. 15/11. [Okt.] 1906. Wolfenbüttel.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. W. Foote und L. H. Levy, *Die Doppel-Ammoniumbleichloride*. ANDRÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 435) hat eine Anzahl von *Ammoniumbleichloriden* beschrieben, die nach Unters. von RANDALL (Amer. Chem. J. 15. 494; C. 93. II. 561) u. von WELLS u. JOHNSTON (Am. J. Science, SILLIMAN 46. 25; C. 93. II. 22) nicht existieren. RANDALL beschreibt die beiden Salze $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_2$ u. $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl}_2$, WELLS und JOHNSTON dagegen die Salze $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl}_2$. Vff. haben die Möglichkeit der Existenz von Ammoniumbleichloriden bei 25° nach der Löslichkeitsmethode (Amer. Chem. J. 30. 330; C. 1903. II. 1112) geprüft. Aus ihren Resultaten schließen Vff., daß bei 25° nur das Salz $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ gebildet werden kann. Auch bei 0—70° scheint das 1:2-Salz allein existenzfähig zu sein. Das Salz $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_2$ wurde nach den Angaben von RANDALL erhalten. (Amer. Chem. J. 37. 119—23. Febr. 1907. [Okt. 1906.] New-Haven. Conn. SHEP-FIELD Lab.)

ALEXANDER.

H. W. Foote, *Die Cäsiumbleidoppelbromide*. WELLS und WALDEN (Am. J. Science, SILLIMAN 45. 121; C. 94. I. 10) haben die *Cäsiumbleibromide*, CsPb_2Br_8 , CsPbBr_2 und Cs_2PbBr_4 , beschrieben, von denen das Salz CsPbBr_2 in zwei verschiedenen Formen, einer weißen u. einer orangefarbigen, vorkommt. Die weiße Form geht beim Erhitzen in die orangefarbige über, die umgekehrte Umwandlung findet aber beim Abkühlen nicht statt. Vff. hat die Bedingungen der B. dieser drei Salze bei 25° nach der Löslichkeitsmethode (Amer. Chem. J. 30. 330; C. 1903. II. 1112) untersucht, und zwar besonders, um festzustellen, ob bei dieser Temperatur beide Formen des 1:1-Salzes erhalten werden können. Nur die orangefarbige Form

konnte isoliert werden, die weiße Form scheint bei dieser Temperatur nicht beständig zu sein. (Amer. Chem. J. 37. 124—26. Febr. 1907. [Okt. 1906.] New-Haven Conn. SHEFFIELD Lab.)

ALEXANDER.

V. Auger, *Über das Cuprometaphosphat*. Erhitzt man in einer Platinschale Kupferdrehspäne mit Phosphorsäure, so beginnt eine merkliche Einw. der S. unter Entw. von H erst dann, wenn sie in ein Gemisch von Pyro- u. Metaphosphorsäure übergegangen ist. Die S. färbt sich braun infolge der B. von Cuprosals, doch wird dasselbe durch den Luftsauerstoff sogleich unter Abscheidung von bläulich-weißen Krystallkrusten zu Cuprimetaphosphat oxydiert. Um die Einw. des Luftsauerstoffs zu verhindern, muß man die auf Dunkelrotglut erhitzte Metaphosphorsäure auf einen Kupferüberschuß gießen, die Platinschale bedeckt weiter auf Dunkelrotglut erhitzen, die dickfl. M. rasch in einen anderen Tiegel abgießen und letzteren sofort verschließen. Während des Erkaltes spaltet sich jedoch das Cuprosals in Cuprimetaphosphat und metallisches Cu. Es ist möglich, das Cuprometaphosphat einige Tage in der Kälte aufzubewahren, wenn man die auf Dunkelrotglut erhitzte M. in eine h. Glasröhre saugt u. dann in Chlormethyl eintropfen läßt. Man erhält so kleine, blaßgelbe, völlig durchscheinende, glasige MM., welche eine Lag. von Cuprometaphosphat in Metaphosphorsäure darstellen. Diese Glasperlen lassen sich einige Tage in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren, werden aber allmählich undurchsichtig und infolge Abscheidung von metallischem Cu braunrot. Diese Zers. tritt beim Erhitzen augenblicklich ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 199—200. [28/1.*])

DÜSTERREICH.

E. B. Hutchins jr. u. Victor Lenher, *Fünfwertiges Wismut*. Durch neuere Unters. von GUTBIE (Z. f. anorg. Ch. 48. 162. 298; 49. 432; 50. 210; C. 1906. I. 532. 904; II. 306. 1172) ist sichergestellt worden, daß Sauerstoffverbb. des Wismuts existenzfähig sind, in denen Bi mehr als dreiwertig auftritt. Vf. berichten über Verss. zur Darst. von Verbb. des fünfwertigen Wismuts mit Halogenen. Wismutchlorid konnte weder durch festes, noch durch fl. Chlor in ein Pentachlorid übergeführt werden. Auch Verss. zur Darst. von Doppelhalogeniden des Wismuts verliefen negativ. Durch Einleiten von Chlor in eine salzsäure Lag. des Trichlorids und Zusatz von NH_4Cl wurde das von DEHERAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 54. 726) beschriebene Doppelsalz $\text{BiCl}_5 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ erhalten. Dagegen wurde das von BRIGHAM (Am. J. Science, SILLIMAN 43. 27) beschriebene Salz $2\text{BiCl}_5 \cdot 3\text{CaCl}_2$ gebildet, als in eine Lag. äquimol. Mengen CaJCl_2 u. BiCl_5 Chlor eingeleitet wurde. Wird eine h. Lag. von CaBr und Wismuttribromid in HBr mit Brom versetzt, so entsteht das noch nicht beschriebene Salz $2\text{BiBr}_5 \cdot 3\text{CaBr}$ als fein verteilter, gelber Nd., der in HBr unl., in HCl und HNO_3 ll. ist.

Aus den Verss. der Vf. geht hervor, daß Wismut-Halogenverbb., in denen Bi mehr als dreiwertig auftritt, nicht existenzfähig sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 31—33. Jan. Madison. Univ. of Wisconsin.)

ALEXANDER.

E. Rimbach und C. Neizert, *Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen*. Die Vf. haben in ähnlicher Weise wie ROSENHEIM und BERTHEIM (Z. f. anorg. Ch. 34. 441; C. 1903. I. 952), aber unter Verwendung isohydrischer Lsgg. versucht, durch Leitfähigkeitsmessungen die Komplexbildung mit organischen SS. nachzuweisen. Als Besugssäure diente in den meisten Fällen HCl ; bei Chromsäure jedoch konnte die Voraussetzung, daß HCl keinen Komplex bilde, nicht gelten wegen der bekannten Chlorchromsäure, deswegen wurde in diesem Falle HNO_3 benutzt. Es zeigte sich, daß bei sämtlichen Oxyssäuren, aktiven und inaktiven, sehr hohe Leitfähigkeitsänderungen in positivem Sinne eintreten, geringere, gleicher Richtung

sich sofort Gleichg
dinsäure zuerst V

2. Vanadise

Elektrode. s(Pt,
(Hg, Hg, SO₄) (Os
Legg. sind hiern
lsg. scheidet mit
sam reduziert, ei
Gibt man aber
von schwarzem
Salz auch in sa
momentan, dur

3. Verhal

durch Redukti
von H₂SO₄ un
dylsulfat ist s
+ 0,909, (NEF
1,105. Vana
Vanadinsäure
rasch ins Gl

4. Die

dations- ode
J' u. Fe⁺⁺ b
aus den Eif

5. Die

FeSO₄, jent
Original.
doppelung
woraus mi
Fe⁺⁺⁺ +

6. Be

keit in
proportio
zentratio
In Ggw.
amorphe
368—96

E.

salmiak
14,4° 0
man K
von gi
braun
Rubia
eder.
anili
Schw

60,2 Cal., die Verbb. $(C_2H_5)(C_2H_5)O(J)MgC_2H_5$ und $(C_2H_5)_2O(J)MgC_2H_5$, 62,9, bezw. 60,5 Cal. Dagegen wurde die Existenz von Isomeren auf rein chemischem Wege zweifelsfrei nachgewiesen. Während sich nämlich bei der Zersetzung der Verbb. $(C_2H_5)(C_2H_5)O(J)MgC_2H_5$ u. $(C_2H_5)(C_2H_5)O(J)MgC_2H_5$ Äthan entwickelte, blieb ein Gasentw. bei den isomeren Verbb. $(C_2H_5)_2O(J)MgC_2H_5$ u. $(C_2H_5)_2O(J)MgC_2H_5$, bei denen sich fl. Isopentan, bezw. Bzl. abgespaltete, aus. Die Darst. der beiden Verbb. $(C_2H_5)(C_2H_5)O(J)MgC_2H_5$ u. $(C_2H_5)_2O(J)MgC_2H_5$ bot einige Schwierigkeiten, so daß die bei der Zern. gemessenen Wärmemengen, 62,1, bezw. 59,2 Cal., nicht ganz zuverlässig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 88—90. [14/1.*]) DÜSTERBEHN.

Pastureau, *Das Methyläthylketonsuperoxyd*. (Vgl. S. 455.) Methyläthylketon bildet bei der Einw. von H_2O_2 in Ggw. von H_2SO_4 Methyläthylketonsuperoxyd und Methylacetol (Acetylmethylcarbinol). Man versetzt ein erkaltetes Gemisch von 800 ccm 2,5%ig. H_2O_2 u. 400 ccm H_2SO_4 , D. 1,84 mit 40 ccm Methyläthylketon. filtriert das sich an der Oberfläche in Form eines farblosen Öles abscheidende Superoxyd ab, wäscht es auf dem Filter mit W., unterwirft es der Wasserdampfdest. und trocknet es im Vakuum bei 100°. Das Filtrat neutralisiert man mit Soda und trennt das überschüssige Methyläthylketon durch fraktionierte Dest. von Methylacetol. Das *Methyläthylketonsuperoxyd*, $(C_2H_5)_2O_2$, ist ein farbloses, angenehm riechendes, bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Öl, D¹⁵. 1,042, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., explodiert heftig oberhalb 100°, sd. unter 10 mm Druck bei 100° noch nicht, läßt sich daher im Vakuum nur in Ggw. von W. destillieren und sd. dann unter 80 mm Druck bei 48°, unter 130 mm Druck bei 56°.

Durch naszierenden H wird das Superoxyd in der Kälte in Methyläthylketon verwandelt. In Berührung mit konz. H_2SO_4 explodiert das Superoxyd, durch verd. H_2SO_4 wird es in der Kälte unvollständig in Methyläthylketon u. Methylacetol zerlegt. Die Einw. von H_2O_2 auf die Ketone in Ggw. von H_2SO_4 und diejenige von H_2SO_4 auf die Superoxyde läßt sich wie folgt formulieren:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 90—93. [14/1.*])

DÜSTERBEHN.

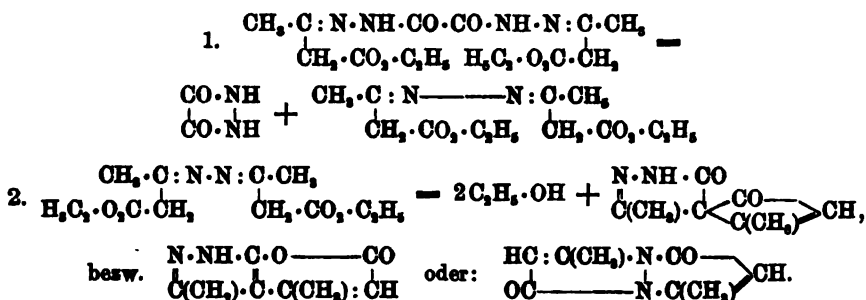
M. Picha, *Eine neue Synthese des γ -Monochloracetessigesters*. (I. Mitteilung.) Beendet von R. Doht und S. Weial. Aluminiumamalgam wirkt auf Monochloressigsäurediäthylester sehr heftig ein; bei Ggw. einer Spur von A. wirkt es nicht reduzierend, sondern kondensierend unter Synthese von γ -Chloracetessigester nach folgender Gleichung:



Dieser gibt mit aromatischen Aminen feste Reaktionsprodd. mit dem Charakter von Phenylglycinestern. — *Cu-Salz des Monochloracetessigesters*, $C_{15}H_{15}O_2Cl_2Cu$; man läßt 120 g Monochloracetessigester und 10 g Al-Amalgam aufeinander wirken (vgl. Original), trägt das sähfl. Reaktionsprod. in mit verd. H_2SO_4 versetztes W., äthert aus und schüttelt den äth. Auszug mit fein gepulvertem Kupferacetat. Grüne, verflücht. Nadeln (aus Bzl.), F. 163° (korr.) unter Zers., unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. Aus der Cu-Verb. wurde in äth. Lsg. mittels H_2SO_4 der freie Ester hergestellt. (Monatshefte f. Chemie 27. 1245—50. 31/12. [16/11.*] 1906. Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe an d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Carl Bülow u. Martin Lobeck, *Über das Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrason], ein Beitrag zur Kenntnis der Zersetzungsprodukte der 1,3-Ketocarbonsäureester-[acidylhydrasone]*. Die von CURTIUS, SCHÖFER u. SCHWANN (J. f. pr. Chem.

[2] 51. 187) vergeblich versuchte Kondensation von Acetessigester mit Dihydrasiden (Malonyldihydrasid, Succinyldihydrasid) ist den Vff. unter abgeänderten Versuchsbedingungen bei dem Oxalsäuredihydrasid gelungen. Die hierbei erhaltene *Bisacetessigester*-[oxalsäuredihydrason] zerfällt beim Erhitzen auf 185° in die von ROSENGARTEN (LIEBIGS Ann. 279. 242) beschriebene *Verb.* $C_8H_8O_4N_4$ (Gleichung 2.) und das *cyclische Oxalsäuredihydrasid* (Gleichung 1.):



Infolge der schweren Verbrennlichkeit konnte die Zus. des cyclischen Oxalsäuredihydrasids nicht durch Analyse ermittelt werden, sondern wurde aus seinen Spaltungsprod., Hydrasin und Oxalsäure, abgeleitet. — Da bei der Einw. von wss. Na-Acetatlg. auf das Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrason] neben Acetessigester, Oxalsäure und Hydrasin in reichlicher Menge 3-Methylpyrazolon-(5) entsteht, so ist die CURTIUSsche Behauptung, daß Acetessigester-[acidylhydrasone] „auf keine Weise in Pyrazolonderivate übergeführt werden können“, unhaltbar geworden.

Das *Bisacetessigester*-[oxalsäuredihydrason], $C_{14}H_{22}O_8N_4$, wird durch Schütteln einer h. wss. Lsg. von Oxalsäuredihydrasid mit Acetessigester neben 3-Methylpyrazolon-(5) erhalten; Nadeln, F. 133,5°; ll. in sd. W., sd. Bsl., A. und Eg.; all. in Aceton, Chlf., Essigester, swl. in Lg.; reduziert Ag- und Au-Lsg., in der Wärme Cu-Acetat; liefert mit $HgCl_2$ einen weißen Nd. — Erhitzt man das Dihydrason auf 185–187°, so zers. es sich zunächst unter Aufblähen, um schließlich zu einer festen M. zu erstarren. Der Schmelze wird durch sd. A. die oben erwähnte *Verb.* $C_8H_8O_4N_4$ entzogen, die auch durch Erhitzen von 3-Methylpyrazolon-(5) und Acetessigester auf 150° gewonnen wird. Sie krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 247°, ist fast unvers. destillierbar; l. in sd. W., h. Na-Acetatlg. und h. Eg.; wird aus der Lsg. in sehr verd. Alkalien durch CO_2 unverändert gefällt. — Den in sd. A. unl. Anteil der Schmelze bildet das *cyclische Oxalsäuredihydrasid*, das durch Auskochen mit Eg. und Pyridin gereinigt wird. Es wird so als gelblich gefärbtes Prod. gewonnen; unl. in W., Eg., Nitrobenzol etc., l. in sd. Na-Acetatlg.; wird aus den Lsgg. in verd. Laugen durch CO_2 oder Eg. gefällt; schm. nicht bis 290°. Das cyclische Hydrasid wird beim Kochen mit 10%ig. NaOH oder mit 5% Na-Acetatlg. in Hydrasin und Oxalsäure gespalten und gibt bei vorsichtigem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 neben CO und CO_2 Hydrazinsulfat. — Spaltung des Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrasons]. Beim Kochen mit W. wird das Dihydrason in Acetessigester und Oxalsäuredihydrasid gespalten. — Kocht man das Dihydrason mit 6%ig. Na-Acetatlg. so entstehen Acetessigester, 3-Methylpyrazolon-(5), Oxalsäure und Hydrasin. — Mit Phenylhydrasin zerfällt das Dihydrason in sd. alkoh. Lsg. in Oxalsäuredihydrasid und Methylphenylpyrazolon. — Kocht man das Dihydrason mit n. Kalilauge, so entsteht Methylpyrazolon. — Beim Kochen mit Acetanhydrid liefert das Dihydrason das *Diacetyloxalsäuredihydrasid*, $C_8H_{10}O_4N_4 + 2H_2O$; blättrige Krystalle, F. 273° unter Zers.; l. in sd. W., A., Eg., wl. in Aceton, kaum l. oder unl. in Bsl. und Lg.; wird durch $CrO_3 + H_2SO_4$ oxydiert. — Beim

H. Van Laer, *Die enzymatische Versuckerung der Stärke*. Die älteren und neueren Ansichten über die Natur und Versuckerung der Stärke werden einem kritischen Vergleich unterzogen. Nach älteren Autoren (NÄGELI, BROWN u. HÉRON) bestehen die Stärkekörner aus der *Granulose* oder eigentlichen Stärke u. der *Stärkecellulose* (3% der Gesamtmenge). Erstere färbt sich mit Jod blau, wird durch Malzauszug etc. gelöst; bei der Verkleisterung quillt sie teils auf, teils löst sie sich kolloidal. Die Stärkecellulose färbt sich mit Jod nicht und ist nicht versuckerbar. Nach Ansicht der neueren Autoren (FERNBACH u. WOLFF, MAQUENNE u. ROUX) dagegen gehört die Stärkecellulose zur eigentlichen Stärkesubstanz (*Amylose*) und unterscheidet sich von der Hauptmenge nur durch einen höheren Grad von Kondensation. Die Fähigkeit der natürlichen Stärke zur Kleisterbildung beruht auf ihrem Gehalt an *Amylopektin*, welches etwa $\frac{1}{5}$ der rohen Stärke ausmacht, sich nicht mit Jod färbt, mit h. W. aufquillt, ohne sich zu lösen, u. durch Malzextrakt rasch verflüssigt, aber nur sehr langsam versuckert wird.

Bei der Versuckerung von Stärkekleister oder löslicher Stärke mit Malzauszug wächst das Reduktionsvermögen zunächst sehr rasch bis zu einem gewissen Werte, der aber nur 80,9% von dem für reine Maltose berechneten beträgt; in der gleichen Zeit sinkt das spezifische Drehungsvermögen, bleibt aber größer als das der Maltose, um dann ebenso wie die Reduktionswrkg. nahezu konstant zu werden: es entstehen neben der Maltose schwächer reduzierende und stärker drehende, durch Malzauszug nicht mehr angreifbare Zuckerarten (BROWN und HÉRON). Das Verhältnis der letzteren, der *Dextrine*, welche sich auch bei der Vergärung durch Hefen verschieden verhalten, zur Maltose wechselt je nach den Bedingungen der Darst. (BROWN, MORRIS, O'SULLIVAN).

Die schon oben genannten späteren Autoren und auch BROWN selbst finden indessen neuerdings, daß bei mehrtägiger Einw. des Malzauszugs auch das „beständige“ Dextrin angegriffen wird; es kann nahezu die berechnete Menge Maltose gewonnen werden. Versuckert man oberhalb 60°, so entstehen daneben bis zu 12% Glucose (LING).

Die Substanzen, welche den neueren Anschauungen zufolge bei der Verflüssigung des Amylopektins sich bilden, sind identisch mit den „beständigen Dextrinen“ von BROWN und MORRIS. Da ferner Vers. von ROUX bestätigen, daß bei der Stärkeversuckerung über 60° mehr „Nicht-Maltose“ entsteht als unter 60°, so ist auch in dieser Hinsicht annähernde Übereinstimmung mit früheren Angaben vorhanden. Der Unterschied zwischen den älteren u. neueren Ansichten läuft darauf hinaus, daß man früher den Grund für die Abweichungen in B. und Verhalten der „Nicht-Maltose“ in dem wirkenden Enzym, heute aber in seinem Substrate sucht (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 8—20. Jan. 1907. [29/12. 1906].) MEISENHEIMER.

E. Grandmougin, *Einwirkung verschiedener Agensien auf die Cellulose*. Vfgt vor allem auf das färbetische Verhalten der aus Cellulose mit Säuren, Oxidationsmitteln etc. entstehenden Hydro-, Oxycellulosen etc. ein. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 2—7. 1/1. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

A. Ssaposchnikow, *Zur Theorie der Nitrierung von Cellulose*. (Gemeinschaftlich mit Kaschin und Karpow.) Vf. untersucht den Einfluß von Variationen der Verhältnisse im ternären System $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ auf den Nitrierungsgrad

von Cellulose. Der Stickstoffgehalt der letzteren steigt mit dem Dampfdruck der HNO_3 , sinkt aber bei weiterem H_2SO_4 -Zusatz langsamer als dieser. 97%ig. HNO_3 (D. 1,52) liefert ein Pyroxylin mit nur 12,06% N; bei Zusatz von 10% H_2SO_4 steigt der wirkliche Dampfdruck der HNO_3 (der scheinbare, durch Stickoxyde verursachte sinkt infolge B. von Nitrosylschwefelsäure), und der N-Gehalt des Pyroxy-lins erreicht 13,35%. Letzterer hält sich bei weiterem H_2SO_4 -Zusatz bis zu 70% H_2SO_4 auf derselben Höhe; bei 80% H_2SO_4 tritt Verminderung des N-Gehaltes ein, bei noch höherem H_2SO_4 -Gehalt ist kein Nitrierungsprod. isolierbar. — HNO_3 1,48 liefert ein Prod. mit 9,05% N, HNO_3 1,40 ein Prod. mit 1,4% N. H_2SO_4 -Zusatz bewirkt rasches Steigen von N-Gehalt und Dampfdruck, die beide zugleich ihr Maximum erreichen. Der weitere Verlauf ist ähnlich wie bei HNO_3 1,52-n. die Temperatur ist auf den Grad der Nitrierung ohne Einfluß. (Vgl. dazu folgendes Referat.) — Bei Verdünnung von konz. HNO_3 mit W. erfolgt rasches Fallen des N-Gehaltes, so daß schon bei einer Zus. 77,82% HNO_3 , +22,72% H_2O das niedrigste Prod., $\text{C}_{24}\text{H}_{36}(\text{NO}_2)_6\text{O}_{16}$, erzielt wird; bei weiterer Verdünnung wird die Nitrierung unmöglich, da Prodd. mit einem großen Gehalt an unveränderter Cellulose erhalten werden. Der Dampfdruck fällt dabei von 46 mm auf 9,4 mm (70—75% HNO_3). Der Gehalt von 77,7% HNO_3 entspricht ungefähr der *Orthosalpetersäure*, deren B. den geringen Dampfdruck und die Unfähigkeit, Cellulose zu nitrieren, erklären könnte. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1. 453—56. 15/12. 1906. Petersburg.)

BLOCH.

G. Lunge, *Zur Kenntnis der Kollodiumwolle*. (Vgl. LUNGE, WEINTRAUB, Z. f. angew. Ch. 1899. 441. 487; C. 99. I. 1272; LUNGE, BERIC, Z. f. angew. Ch. 14. 483. 507. 537. 561; C. 1901. II. 34. 92.) (Zum Teil in Gemeinschaft mit Max Suter und Klaye.) Die Unters. fixieren für Kollodiumwolle die Beziehungen zwischen Nitrierungsbedingungen und Stickstoffgehalt, Löslichkeit in Ä.-A. und Viscosität dieser Legg. — Ausgangsmaterial war mit 2%ig. Sodalg. gekochte, mit W. gewaschene, mit A. und Ä. extrahierte und bei 100° getrocknete „chemisch reine Verbandwatte“ mit 0,06% Asche nach der Reinigung. Die Best. der Viscosität erfolgt mittels des (im Original abgebildeten) *Viscosimeters* von COCHUS. — Nitrierung nach GUTTMANN mit einem Gemisch gleicher Teile HNO_3 (D. 1,44) und H_2SO_4 (D. 1,84), entsprechend 14,5% W., ergab ein Pyroxylin mit 13,03% N, von dem nur 4,48% in Ä.-A. löslich waren. Eine Reihe von Vers. ergab, daß man in Ä.-A. fast oder ganz l. *Nitrocellulosen* durch Nitrierung trockener Baumwolle mit einem 15,5—19%, am besten 17—18% W. enthaltenden Gemisch gleicher Teile HNO_3 und H_2SO_4 erhält. Zur Erzielung des gleichen N-Gehaltes muß man bei 20° 8 Stunden, bei 40° 2 Stunden, bei 60° 20 Min. nitrieren; die bei höherer Temperatur hergestellten Prodd. sind leichter löslich.

Bestigliche der Viscosität der Ä.-A.-Legg. gelten folgende Gesetzmäßigkeiten: Sie ist eine direkte Funktion der Konzentration der Legg., aber bei gleicher Konzentration je nach der Art der Herst. verschieden. Sie hat ihr Maximum beim höchsten N-Gehalt, zu dem sie jedoch in keiner direkten Beziehung steht, u. sinkt mit steigender Nitrierungstemperatur, sowie mit der Dauer der Berührung mit der Säure, und kann dadurch in weiten Grenzen variiert werden. Die Abhängigkeit von der Nitrierungsdauer ist die Folge einer von der B. des Esters unabhängigen und mit dieser parallel laufenden, wahrscheinlich auf Aufspaltung des Nitrocellulosemoleküls unter B. von Hydro-, bzw. Oxycelluloseestern beruhenden Säurewrkg., die sich durch die Regelmäßigkeit ihres Verlaufes als Zeitrk. charakterisiert (vgl. dazu BUMCKE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2502; C. 99. II. 752). Die Viscosität der Legg. sinkt (gleichzeitig mit dem N-Gehalt) mit steigendem Wassergehalt der Nitriersäuren. Bei konz. Nitriergemischen tritt durch Verlänge-

rung der Dauer der Einw. bei erhöhter Temperatur weniger leicht eine Verringerung der Ausbeute ein als bei verd. Gemischen. Die geringsten Viscositäten erzielt man bei gleicher Säurekonzentration durch Anwendung höherer Nitrierungstemperatur, bei konz. Säuren durch Verlängerung der Operationsdauer. Bei wasserärmeren Nitriergemischen ergibt kürzerer Nitrierung die höchste Viscosität. — Kollodiumlagg. verlieren in kurzer Zeit bedeutend an Viscosität, wenn sie auch nur sehr geringe Menge von Säuren enthalten, wahrscheinlich infolge deren spaltender Wirkung (s. o.). (Z. f. angew. Ch. 19. 2051—58. 14/12. [2/9.] 1906.) BLOCH.

H. du Bois, *Der Dampfdruck des Kohlensäureschnees*. ZELENY u. SMITS haben (Physikalische Ztschr. 7. 667. 716; C. 1906. II. 1486. 1723) für den Dampfdruck des Kohlensäureschnees etwas abweichende Werte von denen erhalten, die der Vf. früher angegeben hat (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 1. 168). Zu einer endgültigen Entscheidung müßten Verss. mit völlig reiner CO_2 ausgeführt werden, da zu allen bisherigen Verss. Handelsware benutzt worden ist. (Physikalische Ztschr. 7. 930—32. 15. 12. [5. 11. 1906.] Berlin.) SACKUR.

H. Guillemand, *Über die Bedingungen zur Beständigkeit der Carbylamine*. Vf. hat unter Benutzung der von ihm ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden (S. 609) die Alkylierung der Metalcyanide studiert und beobachtet, daß bei einer Reihe von Alkylierungsverff. kein Carbylamin entsteht, weil dasselbe in Nitril umgelagert wird oder sich zers. oder sich mit einigen der gleichzeitig vorhandenen Substanzen zu Verbb. vereinigt, welche es nicht mehr zu regenerieren vermögen. Infolgedessen prüfte Vf. das Verhalten der Carbylamine gegen verschiedene Alkylierungsmittel, gegen die Metalcyanide und gegen eine fortschreitende Temperatursteigerung. — Einw. der Alkylierungsmittel: Nach GAUTIER vereinigen sich die Carbylamine mit den Alkyljodiden zu wasserlöslichen Verbb. Läßt man überschüssiges Äthylcarbylamin längere Zeit mit wenig Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so färbt sich das Gemisch allmählich rotbraun; durch Dest. im Vakuum erhält man dann eine geringe Menge einer braunen, krystallinischen Verb. von der Zus. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NC})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})_2$, ll. in W. und den organischen Lösungsmitteln, wird in der Hitze durch Säuren und Alkalien, im letzteren Falle unter Entw. von Diäthylamin, zers. Alkylsulfate und Sulfovinatate zers. die Carbylamine sofort.

Einw. der Metalcyanide: Die Cyanide vereinigen sich mit dem Carbylamin zu Verbb., deren Beständigkeit mit dem verwendeten Cyanid wechselt, die aber sämtlich unter dem Einfluß der Hitze leicht dissoziieren. Die Ag-Verb. $\text{AgNC}\cdot\text{CNC}_2\text{H}_5$ kann als Äthylester der Argentocyanwasserstoffsäure aufgefaßt werden, deren K-Salz das Silberkaliumdoppelcyanid, $\text{AcNC}\cdot\text{CNK}$, ist. Die Verb. spaltet sich beim Erhitzen unterhalb 140° in AgCN und Carbylamin, während oberhalb 140° ein Gemisch von Nitril und Carbylamin entsteht, dessen Nitrilgehalt mit steigender Temperatur zunimmt. Durch 4-stündiges Erhitzen auf 160° im Rohr wird die Umlagerung in Nitril eine vollständige.

Einw. der Hitze auf die Carbylamine: Beim Erhitzen der Carbylamine im Rohr nimmt das Mol.-Gew. von 100 — 160° zu, um von da ab bis 220° wieder zu fallen; ebenso vergrößert sich die Menge an gebildetem Nitril von 140 — 240° , wo die Umlagerung eine vollständige wird. Vor der Isomerisation polymerisiert sich demnach das Carbylamin; dieses Polymere zerfällt alsdann in der Hitze unter B. von Nitril. Letztere Rk. ist nicht umkehrbar. Die Best. des Mol.-Gew. des Äthylcarbylaminpolymeren, ölige, sehr explosive Fl., ergab, daß es sich um ein Trimeres handelt.

Man wird also bei der Alkylierung eines Cyanids nur dann ein Carbylamin erhalten, wenn das Cyanid unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit dem ent-

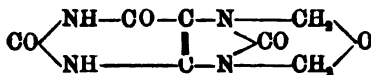
stehenden Carbylamin eine beständige Verb. bilden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 141—43. [21/1.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Nicolaier, *Über Verbindungen der Harnsäure mit Formaldehyd*. Vf. behandelt die Anwendung der Formaldehydharnsäuren für therapeutische Zwecke. Wie derselbe schon früher nachgewiesen hatte, geht das *Urotropin* (Zentr.-Bl. f. med. Wiss. 32. Nr. 51; Arch. f. klin. Med. 81. 182; 82. 609) nach innerlicher Darreichung beim Menschen schnell in den Harn über u. spaltet in ihm freien CH_2O ab. Das Urotropin gibt außerdem noch dem Harn, ohne seine saure Rk. zu ändern, die Eigenschaft, bei Körpertemperatur harnsäurelösend zu wirken, da der freiwerdende CH_2O besonders in der Wärme ein gutes Lösungsmittel für Harnsäure ist, indem er sie in Formaldehydharnsäuren überführt. Diese Säuren sind auch durch HIS, G. KLEMPERER u. BRUGSCH im Urotropinharn aufgefunden worden. — Die *Diformaldehydharnsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}$, entsteht beim Auflösen von Harnsäure in 40%ig. Formaldehydlsg. im Verhältnis von 1:2,3 bei 100—110° im Glycerinbade; sie ist in W. von 18° im Verhältnis von 1:300 bis 400 l. u. l. sich auch in verd. Säuren. Beim Kochen oder längerem Stehen ihrer wss. Lsg. spaltet sie CH_2O ab; Alkali macht leicht CH_2O aus der wss. Lsg. frei, dagegen ist sie gegen Säuren beständiger. Die Diformaldehydharnsäure gibt die Murexidrk., mit AgNO_3 einen weißen Nd., der am Licht seine Farbe nicht ändert u. in NH_3 u. verd. H_2SO_4 l. ist. Wird die Lsg. der Diformaldehydharnsäure aber mit NaOH versetzt, u. fügt man dann AgNO_3 hinzu, so scheidet sich met. Ag ab; dieselbe Rk. tritt ein, wenn die Lsg. mit Na_2CO_3 alkal. gemacht wird. Die Abscheidung von Ag aus einer ammoniakalischen Lsg. der S. findet in der Kälte bei Anwendung von sehr wenig NH_3 nur ganz allmählich, bei einem großen Überschuß aber nur nach dem Kochen statt. Nach den Unterss. von HIS bildet die S. ein *Silbermagnesiumsalz*, das mittels H_2S den größten Teil der Diformaldehydharnsäure unverändert abscheidet. Ist diese nur in geringer Menge vorhanden, dann wird sie beim Eindampfen mit S. zers. unter Abscheidung von Harnsäure. Bei dem LUDWIG-SALKOWSKischen Verf. spaltet sich die Diformaldehydharnsäure in gleichem Sinne. Die Angabe von HIS (Therapie der Gegenwart 1901), daß man in der konz. H_2SO_4 ein Mittel hat, um Harnsäure u. Diformaldehydharnsäure voneinander zu trennen, kann Vf. nicht bestätigen. Mit Urotropin (2 Mol.) bildet die Diformaldehydharnsäure eine Verb. Die S. scheint bei Darreichung an Hunden (2 g) im Körper zerstört zu werden; CH_2O war dabei im Harn mit der JORISSENSchen Probe nicht nachzuweisen. Das Ergebnis eines Vers. an sich selbst bringt Vf. zu dem Schlusse, daß — entgegen der Annahme von HIS — die Paarung mit CH_2O die völlige Zers. der Harnsäure im menschlichen Körper hindert.

Monoformaldehydharnsäure (Oxymethylharnsäure) l. sich bei 18° im Verhältnis von 1:400 in W. auf. Aus h. W. umkrystallisiert, erhält man feine Nadelchen u. kurze, farblose Prismen, die nicht schm., sondern sich von 320° ab zers. Die Abspaltung von CH_2O erfolgt schon bei längerer Einw. einer Wärme von 37°, ferner durch Alkali. Die frischbereitete S. liefert nicht die Phenylhydrazinprobe von ARNOLD-MENTZEL, wohl aber ältere Präparate, woraus hervorgeht, daß die Verb. nicht sehr stabil ist. Auch alkal. Salsen u. NH_3 machen CH_2O frei. Die Monoensäure gibt die Murexidrk. Bei Zusatz von AgNO_3 zu ihrer wss. Lsg. entsteht auch ein weißer, in H_2SO_4 z. T. l. Nd.; war die Lsg. vorher alkal. gemacht, dann tritt sofort met. Ag auf. Die S. bildet ein Silbermagnesiumsalz u. wird beim Behandeln nach LUDWIG-SALKOWSKY unter Abspaltung von Harnsäure zers. Die Monoformaldehydharnsäure ist wie die Diformaldehydharnsäure in konz. H_2SO_4 l.; diese Lsg., auf Eis getropft, scheidet ebenfalls eine weiße Subst. aus. Die S. l. sich ferner in verd. Alkalien; konz. Alkalilösungen fällen die entsprechenden Salsen,

die farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen bilden, aus. Das *Kaliosals* entsteht leicht, wenn man Formaldehyd auf saures harnsaures Kalium einwirken läßt. In Urotropinlag. ist auch die Monosäure ll. Nach subcutaner Injektion von 0,2 g Monoformaldehydharnsäure bei Ratten traten Krankheitserscheinungen nicht ein. Auf Grund von Verss. an Hunden u. Menschen muß man annehmen, daß die S. im Harn nicht ausgeschieden wird. Sie zeigt also mit der Diformaldehydharnsäure hinsichtlich des physiologischen Verhaltens große Ähnlichkeit.

Anhydrodiformaldehydharnsäure, $C_4H_4O_4N_4$, entsteht beim Eintragen von in konz. H_2SO_4 gel. Diformaldehydharnsäure in Eiswasser oder gekühltem 75%ig. A. als weißer Nd., oder beim Lösen von 3 Tln. polymerisiertem CH_2O u. 5 Tln. Harnsäure in 25 Tln. konz. H_2SO_4 . Der Vf. gibt der S. die nebenstehende Strukturformel. Im Gegensatz zur Mono- u. Diformaldehydharnsäure ist die Anhydrosäure in k. W. schwerer l.; in h. W. gel., scheidet sie sich beim Erkalten nicht



wieder aus. Sie ist ll. in Alkali, NH_3 , Na_2CO_3 u. Urotropin. Beim längeren Kochen mit W. spaltet sie CH_2O ab, ebenso beim Erhitzen der trockenen S. auf 125° und auch aus ihren Lagg. in Alkali, NH_3 u. Na_2CO_3 . Mit HNO_3 eingedampft, entsteht auf Zusatz von NH_3 zum Rückstand eine Orangefärbung, die mit der Zeit an der Luft in der Umgebung des Tropfens violett wird. Mit $AgNO_3$ gibt die Anhydrosäure in natronalkal. Lag. sofort eine Schwarzfärbung. Löst man jedoch eine von Aufschwemmung durch Zusatz von sehr wenig NH_3 oder etwas Na_2CO_3 auf u. setzt $AgNO_3$ hinzu, so tritt eine Schwarzfärbung, die bei der Harnsäure und den beiden Formaldehydharnsäuren unter diesen Bedingungen sofort entsteht, nicht sogleich auf. Die NH_3 enthaltende Lag. bleibt auch beim Stehen klar. Bei 125° entw. die Anhydrosäure CH_2O , wahrscheinlich unter B. von Methylenharnsäure. Die Anhydrosäure wird vom Kaninchen u. vom Menschen nicht im Harn ausgeschieden, sondern im Körper zerstört. (Arch. f. klin. Med. 89. 168—85. Berlin.) PROSKAUER

Jul. Obermiller, *Der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Konstituenten und des Kohlenstoffs*. Vf. behandelt eingehend die orientierenden Einflüsse im Benzolkern und weist nach, daß die m-Orientierung als Resultat sterischer Hinderungen anzusehen ist. Die Besprechung der räumlichen Beziehungen der drei Stellungen im Benzolkern führt ihn zu dem Satz, daß ein Substituent an der Stelle, wo er seinen größten Einfluß ausüben kann, d. h. an der ihm räumlich am nächsten stehenden Stelle, neben seiner Reaktionsbegünstigung auch noch eine Reaktionshemmung infolge sterischer Verhältnisse am stärksten wird betätigen können, den Einfluß eines Substituenten sucht er dann aber durch eine ganz allgemeine Abänderung der Anschauungen über die Affinitätserscheinungen zu erklären. 1. Die Valenzen sind geradlinige Richtungen der Kräfte, in welcher sich die Gesamtaffinität eines Atoms betätigt. Die Wertigkeit eines Atoms drückt dann die Anzahl seiner verschiedenen Kraftrichtungen aus und besagt, wieviele fremde Valenzen von ihm gebunden werden können. — 2. Die Gesamtaffinität ist bei den verschiedenen Elementen verschieden und steht nicht im Verhältnis der Wertigkeit, oder die Durchschnittsvalenzen der Atome verschiedener Elemente sind verschieden groß. — 3. Die Gesamtaffinität der Atome einer chemischen Verb. wird nicht notwendig restlos verbraucht, so daß sich Affinitätsüberschüsse als sog. Nebavalenzen, Partialvalenzen, indirekte Bindungen etc. äußern können.

4. Es müssen sich nicht alle Valenzen als Durchschnittsvalenzen betätigen, vielmehr hängt die Verteilung der Gesamtaffinität auf die Valenzen davon ab, wie stark diese durch die eingegangenen Bindungen in Anspruch genommen werden. — 5. Denkt man sich die gegenseitige Anziehung der Affinitäten als eine ganz spezielle

beteiligten müssen, sondern daß die in der Bindung sich betätigende Kraft einfach aus den Prodd. der beiderseits gelieferten Affinitäten resultiert. — 6. Zu einer bestimmten Bindung ist eine ganz konstante Affinitätsmenge nötig, und diese Menge ist den verschiedenen Atomen gegenüber eine verschiedene und nicht davon abhängig, in welcher Weise andere Valenzen der betreffenden Atome in Anspruch genommen sind. Wird das Affinitätsbedürfnis ungenügend befriedigt, so resultieren zersetzliche Verbb., und bald ist gar keine Bindung mehr möglich. Den Affinitätszuschuß, welchen die Valenz des Atoms A von der Valenz des Atoms B zur Ermöglichung der Verb. AB bekommen muß, nennt Vf. das Valenzbedürfnis-B des Atoms A, u. dieses Valenzbedürfnis eines Atoms ist um so größer, je weniger Affinität seiner eigenen Valenz zur Verfügung steht.

Setzt man das Valenzbedürfnis-C (das ist dem Kohlenstoff gegenüber) des $H = a$, das des Atoms $X = b$, und ist die Grenze der Beständigkeit bei einer Verb. CH_2X_2 erreicht, so läßt sich die Gesamtaffinität des $C = 2a + 2b$ setzen, aus dieser Gleichung mit Hilfe anderer ähnlicher a und b berechnen und für die in den Bindungen sich betätigenden Kräfte wirkliche Zahlenwerte erhalten. Zum Übertragen der oben definierten Anschauung auf eine Benzolformel eignet sich am besten die v. BAEYERsche Formel, u. auch für Naphthalin, Anthracen u. Phenanthren wählt Vf. die untenstehend abgebildeten zentrischen Formeln, denen wohl auch die Formeln heterocyclischer Ringe wie des Pyridins nachgebildet werden müssen.



Auf Grund der Annahme eines Valenzbedürfnisses glaubt Vf., daß es ihm gelungen ist, in folgender Reihe wenige Atome und Atomgruppen so zu ordnen, daß, anfangend mit Stickstoff, ihr Valenzbedürfnis-C mit fortschreitender Reihe geringer wird:



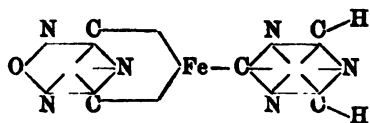
Der Substituent mit dem größeren Valenzbedürfnis-C kann der stärkere Substituent genannt werden. Dem Kohlenstoff selbst glaubt Vf. ein Valenzbedürfnis zusprechen zu dürfen, welches jedenfalls größer als eine Kohlenstoffdurchschnittsvalenz ist, so daß also in der BAEYERschen Benzolformel für die 6 Wasserstoffatome u. die 6 zentral gerichteten C-Valenzen keine vollen C-Durchschnittsvalenzen übrig bleiben. Dem H genügt dies, und die zentral gerichteten Valenzen betätigen zur Befestigung des Ringes die noch übrig bleibende Affinitätsmenge. Daß diese nicht genügt, um echte C-Verbb. einzugehen, sucht Vf. aus dem Verhalten des Acetyls zu erklären. Wird aber ein H-Atom im Benzolkern substituiert durch einen Substituenten mit höherem Valenzbedürfnis, so muß in dem symm. Benzolring eine Kraftverschiebung stattfinden. Das C-Atom muß seine drei anderen nach den o- u. p-ständigen C-Atome gerichteten Valenzen abschwächen, diese o- und p-ständigen C-Atome müssen zum Ausgleich des Valenzverlustes sich selbst stärker an der geschwächten Bindung beteiligen u. werden in erster Linie ihre H-Valenz schwächen, was die Bindungen dieser Stelle etwas lockert, weil dem H keine nennenswerten Affinitätsüberschüsse zur Verfügung stehen. Aus der stärkeren Inanspruchnahme der o-ständigen C-Atome erklärt sich dann auch die größere Lockerung der o-ständigen H-Atome.

In ähnlicher Weise lassen sich die Gleichgewichtsstörungen im Pyridin,

Naphthalin-, und Anthracenring deuten, in engem Zusammenhang damit die Beständigkeit des Benzolrings und seine Unbeständigkeit infolge der Substitution, die gegenseitige Beeinflussung von zwei Substituenten, auch von 3 und mehr Substituenten und die sekundären Lockerungen im Benzolkern, die von Bindungslöcherungen innerhalb einer substituierten Gruppe verursacht sind. Die von KÄKULÉ befürwortete Auffassung, daß den Substitutionen allgemein eine Addition vorangehe, scheint dem Vf. für den Benzolkern nicht wahrscheinlich, während die leichte HBr-Abspaltung beim HAYDUCKschen Phenanthren-9:10-dibromid zur Annahme der oben angegebenen Phenanthrenformel mit einer echten Äthylbindung geführt hat.

Das Valensbedürfnis-C der NO_2 -Gruppe setzt Vf. auf den Wert einer C-Durchschnittswalens fest, und erklärt sich so, daß Tetranitromethan existenzfähig ist, während die Darst. des Hexanitroäthans trotz größter Bemühungen noch nicht gelungen ist. Die 3 Nitrogruppen der beiden Trinitromethylreste sind nicht imstande, durch ausreichende Lockerungen in sich selbst die zur Bindung der zwei C-Atome nach einer früheren Annahme fehlende Menge Affinität zu schaffen. Anders ist dies beim Tetraphenylmethan, dessen Existenz möglich ist, weil der Phenylrest an einer Lockerung der o- u. p-ständigen H-Valenzen u. der entsprechenden Zentralvalenzen viel Affinität zur Verstärkung heranziehen kann, u. anders auch möglich aus demselben Grund beim Hexaphenyläthan, wiewohl hier die Phenylreste am Ende ihrer Leistungsfähigkeit angelangt sein könnten, und die HANTZSCHsche Auffassung des GOMBERGsehen Triphenylmethyls als eines sehr labil gebundenen Hexaphenyläthans viel für sich hat.

In ähnlicher Weise erklärt sich die Zersetzlichkeit des Kakodyls, des Tetraphenylhydrazins u. der Diasogruppe, die zunehmende Beständigkeit bei den Diasoparaffinen, Diasobenzol und Asobenzol, ebenso bei Hexaphenyläthan, Tetraphenylmethan und Diphenyl, die größere Beständigkeit des Diphenyldibiphenyläthans gegenüber dem Hexaphenyläthan und die Zersetzlichkeit, bzw. Explosivität des Acetylens. Aus der Beständigkeit des dem Diphenyl entsprechenden Phenylpyridins folgt die Annahme der Zentralformel auch für das Pyridin, weil man sich sonst nicht vorstellen kann, daß das phenylsubstituierte C des Pyridins 4 echte C-Bindungen aushalten kann; u. auch für das Anthracen muß die p-Bindung mindestens als sehr labil angenommen werden. Wird in Acetylen die eine CH-Gruppe durch einen noch stärkeren Substituenten ersetzt, als welchen sich im Pyridin der N erweist, so muß eine noch unbeständigere Verb. resultieren, was für den nach NEY nur in der Isoform existierenden, echten *Cyanwasserstoff*, $\text{CH}\equiv\text{N}$, auch zutreffen scheint. Das giftige *Dicyan* hat wohl die Formel $\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$, u. wenn die echte *Cyansäure*, $\text{OH}-\text{C}\equiv\text{N}$, bekannt ist, so erklärt sich das wohl nur daraus, daß das H-Atom bei der B. der Isocyansäure, $\text{CO}\equiv\text{NH}$, einen zu großen Weg zum β -ständigen N zurückzulegen hat. Die *Isocyansäure* geht aber schon bei gewöhnlicher



Temperatur in die ringförmige *Cyanwasserstoff* über, und auch der *Cyanwasserstoff* polymerisiert sich zu dem wahrscheinlich ringförmigen $(\text{CNH})_x$, weil dabei weniger Affinität beansprucht wird. Die *Nitroprussidwasserstoffsäure* erhält die nebenstehende

Formel, bei der in einem benzolähnlichen Ringe eine Methingruppe durch O ersetzt ist, das hierzu o-ständige N-Atom aber wie beim Stickoxyd nur zweiwertig ist.

Auch die Verhältnisse bei den partiell hydrürten Benzolringen u. die Partialvalenzen, ferner die schwerere Reduzierbarkeit der substituierten Styrole $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CR}=\text{CR}_2$ gegenüber den $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CR}=\text{CHR}$ und Beobachtungen THIELES an konjugierten Doppelbindungen in offenen Ketten lassen sich in dem Sinne erklären,

Für die nun folgende Beweisführung, daß mit Fortschreiten der oben aufgestellten Reihe von Substituenten ihr Valenzbedürfnis-O abnimmt, muß ebenso wie für manche andere zum vollen Verständnis wichtige Einzelheit auf das Original verwiesen werden, die Substitutionsregel aber, die aus den angeführten Tatsachen abgeleitet ist, mag hier ihren Platz finden: Orientieren in einem Benzolringe zwei vorhandene Substituenten nicht nach derselben Stelle, dann wird der stärkere Substituent in um so höherem Maße seinen Einfluß geltend machen können, je größer der Unterschied des orientierenden Einflusses beider Substituenten ist, u. je leichter die neue Substitution erfolgt. Durch sterische Behinderungen sind natürlich wieder die mannigfaltigsten Störungen möglich. Die absolute Überlegenheit der OH-Gruppe scheint sich also schon dem Cl gegenüber zu äußern, während die NH₂-Gruppe nur der OH-Gruppe absolut überlegen ist; bedingt jedoch, das heißt bei leicht eintretenden Substituenten, ist sie auch dem Cl gegenüber absolut überlegen.

Am Beispiel der Sulfanilsäuren, der Sulfosäuren des Phenols, der drei Nitroaniline u. mehreren anderen zeigt Vf., daß sich der saure sowohl wie der basische Charakter einer Benzolverb. in der Reihenfolge meta : para : ortho vermindert, also in derselben Reihenfolge, in der sich nach der entwickelten Anschauung des Vf. die Größe der räumlichen Entfernung der drei Stellungen vermindert. Es erklärt sich dies dann wie oben in anderen Fällen durch sekundäre Lockerungen, durch die eine Dissoziation des H einer Säuregruppe begünstigt wird, während die Aminogruppe infolge Affinitätsmangel weniger zur Säureaddition, das ist Salzbildung befähigt wird, zumal auch infolge sterischer Verhältnisse die Anlagerung von SS. an die Aminogruppe durch Substituenten in der Reihenfolge meta : para : ortho erschwert wird. Zum Schluß bringt Vf. dann noch eine ganze Anzahl von Belegen für die Wahrscheinlichkeit, daß auch im übrigen, bei positiven und negativen (Behinderungen) Einflüssen die o-Derivate die durch den betreffenden Einfluß hervorgerufenen Eigenschaften am stärksten hervorkehren.

Keine Erklärung mit Hilfe der Valenzbedürfnisse scheint die Tatsache finden zu können, daß im allgemeinen das C-Atom nicht in der Lage ist, mehr als eine OH-Gruppe zu binden, sondern daß im Falle, wo man mehr OH-Gruppen haben sollte, eine Wasserabspaltung eintritt. Immerhin zeigt sich bei der Gruppe-CHO das Bestreben, sich ihrer Affinitätsüberschüsse durch Additionen, z. B. von Ammoniak zu entledigen, u. wenn das Gleiche bei der Carboxylgruppe nicht beobachtet wird, so hängt das vielleicht mit sterischen Ursachen zusammen. Wenn aber im Chloracetaldehyd das eine C-Atom wegen der Cl-Substitution im anderen in den Stand gesetzt ist, zwei OH-Gruppen an sich zu fesseln, so erklärt sich das wohl damit, daß das C-Atom seiner Stellung im periodischen System nach sowohl sauren als basischen Charakter äußern kann. Die eine Gruppe ist bei unsubstituiertem Acetaldehyd basisch und wird ganz abdissoziiert, während die andere sauer ist, u. nur H abdissoziiert, der sich dann mit dem abdissoziierten OH zu W. vereinigt. Eine negative Gruppe im Rest drängt aber den basischen Charakter zugunsten des sauren zurück, und das Chloralhydrat zeigt die Eigenschaft spontaner Anhydridbildung nicht mehr. In ganz ähnlicher Weise erklärt sich die leichte Überführung der Benzaldehyde mit sauren u. vor allem o-Substituenten in Acetale. (J. f. pr. Chem. [2] 75. 1—61. 11/1. Stuttgart. Lab. f. chem. Technologie der techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

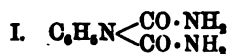
Hans von Halban, Bemerkung zu der Abhandlung von Edgar Wedekind: Die Geschwindigkeit der Autoracemisierung von optisch-aktiven Ammoniumsalzen (cf.

in Anbetracht der minimalen Konzentrationen mit einer großen Geschwindigkeitskonstante erfolgen. Dies schien dem Vf. auf Grund eigener ähnlicher Vers. unwahrscheinlich. Er wies dementsprechend nach, daß *Benzylmethylallylphenylammoniumjodid* in Chlf.-Lsg. weitgehend gespalten ist, u. daß der Gleichgewichtszustand beim Jodid bereits nach 48 Stunden erreicht wird. Die hierzu benutzte Methode bestand in der Titration des unzersetzten Salzes mit Silbernitrat. Im Licht wird der Gleichgewichtszustand eher erreicht als im Dunkeln. Ob durch Licht auch eine Verschiebung eintritt, soll später untersucht werden. (Z. f. Elektroch. 13. 57—58. 22/2. [29/1.] Leipzig. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

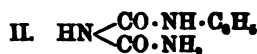
E. Wedekind, Über die Asioracemisierung von optisch-aktiven Ammoniumsalzen. Vf. ist inzwischen durch Molekulargewichtsbest. in Bromoform hinsichtlich der Spaltung des aktiven Ammoniumjodids zu demselben Resultat gekommen wie VON HALBAN (vgl. vorst. Ref.), doch dürfte die von diesem gegebene Deutung des Racemisierungsvorganges nicht für alle aktiven Stickstoffbasen zutreffend sein. Vf. stellt weitere Unters. über diese Frage in Aussicht. (Z. f. Elektroch. 13. 58—59. 22/2. [5/2.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Hugo Schiff, Phenylbiurets und Biuretreaktion. Bezugnehmend auf die Arbeit von W. WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1743) u. in Fortsetzung seiner Unters. über Biuret und Biuretrk. (LIEBIGS Ann. 299. 236; C. 98. 375) beschreibt Vf. zunächst die Darst. des *sym. Phenylbiurets*, $C_6H_5O_2N_2$ (I). 10 g fein gepulverter, bei 110° getrockneter Phenylharnstoff (F. 145°) werden mit 10 g Phosphorchlorür 3 Stdn. lang auf sd. Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten und Abgießen des überschüssigen PCl_5 mit Eiswasser zers., mit festem Na_2CO_3 neutralisiert, die abgeschiedene M. im Vakuum getrocknet und zwecks Entfernung von Anilin mit Bz ausgekocht. Die krystallinische Masse wird dann systematisch aus h. W. umgelöst. Nadeln oder Prismen, F. 192° (korr.), all. in A. und sd. W., wl. in k. W.; gibt mit KOH und sehr wenig $CuSO_4$ eine rotviolette Lsg. Beim Kochen von Phenylbiuret (auch in wss. Lsg.) mit Anilin entsteht *Diphenylharnstoff*, $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$, vom F. 235—240° u. nicht das wenig stabile unsym. Diphenylbiuret (vgl. WEITH, l. c.).

Wird Phenylharnstoff mit überschüssigem Carbonylchlorid in Toluollsg. im geschlossenen Rohre 5 Stdn. im sd. Wasserbade erhitzt, so erhält man neben viel Salmiak *sym. Diphenylbiuret*; sternförmig vereinigte Nadeln (aus viel sd. A.), F. 210°. — Phenylharnstoff und Thionylchlorid geben zwei S-haltige, krystallinische Verbb. (F. 185—189° und F. oberhalb 270°), die noch genauer untersucht werden sollen. — *Unsym. Phenylbiuret* (II) wurde nach der Vorschrift von



F. 192°, intensive Biuretrk.!
Anilin gibt Carbanilid.



F. 167°, keine Biuretrk.!
Anilin gibt *sym. Diphenylbiuret*.

PICKARD und CARTER (J. Chem. Soc. London 79. 841; 81. 1563; C. 1901. II. 210 u. 409; 1903. I. 28 und 157) dargestellt: 5 g Acetylphenylhydroxyloxamid (vergl. SCHIFF, MONSACCHI, LIEBIGS Ann. 288. 313; C. 98. I. 300) werden, mit wenig A. befeuchtet, in verd. wss. Ammoniumcarbonatlsg. kalt aufgelöst und diese Lsg. $\frac{1}{3}$ Stde. lang mit $\frac{1}{10}$ Mol. verd. NH_3 (1:10) auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei entstehen viele Nebenprodd. (s. u.). Asym. Phenylbiuret bildet silber-

pulverisiertes, mit wenig Anilin befeuchtetes unsym. Phenylbiuret noch innerhalb des Kp. des Anilins bis zur *Lsg.* und behandelt die erkaltete M. mit wss. A., so entsteht *sym. Diphenylbiuret* (F. 210°), während beim Kochen auch in diesem Falle nur Carbanilid sich bildet.

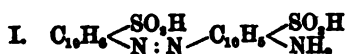
Aus den ammoniakal. Mutterlaugen konnten außer unsym. Phenylbiuret noch *Phenylharnstoff* (F. 145°), *Oxamid* (F. 244°), *sym. Diphenylbiuret* u. *Ammoniumoxamidat* (F. 227° unter Zers.) isoliert werden. — Erhitzt man ein inniges Gemisch von 5 Tln. Carbanilid und 4 Tln. Harnstoff 8 Stdn. bei 180° und etwa ebenso lange auf 170° im Schwefelsäurebade, so bleibt beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit A. *Cyanursäure* zurück. Der Rückstand der alkoh. *Lsg.* wurde durch wenig W. vom unveränderten Harnstoff befreit. Diese *Lsg.* enthielt sehr wenig *Biuret*. Warmes W. löste dann in der Kälte *Monophenylharnstoff* (F. 145°), der, längere Zeit bei 160° geschmolzen, zum großen Teil in Diphenylharnstoff und Harnstoff zerfällt.

Zur Biuretreaktion. Die früher (l. c.) vom Vf. ausgesprochene Vermutung, daß asymmetrisch substituierte Biurete keine Biuretrk. mehr geben, wenn in dem *Amidgruppen* auch nur ein Atom H substituiert ist, hat sich in nicht allen Fällen bestätigt (s. Original). Vf. schlägt vor, als Biuretreaktion systematisch nur diejenige zu bezeichnen, die durch Kupfer- oder Nickelsalze mit Aminoamiden oder Diamiden erhalten wird, welche schließlich auf die 3 Grundformen: Biuret, Oxamid und Malonamid und ihre Substitutionsprodd. zurückgeführt werden können. Die Rk. der hydroxylierten Amidoxime sind nicht als Biuretrk. zu bezeichnen, wohl aber die Rkk. der *Imino-biurete* (Monatshefte f. Chemie 4. 388. 395. 815; 10. 86). Daß bei manchen Biuretrkk. stark basischer Verbb. diese selbst das Alkali ersetzen können, hat sich bei den von M. GOTO (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 107; C. 1903. I. 235) dargestellten *Protonen* von neuem gezeigt. (LEIBIGS Ann. 352. 73–87. 7/2. 1907. [15/11. 1906.]

VOLLAND.

Ludwig Paul, *Über die Bildung neuer Polyazofarbstoffe auf Grund einer neuen, bisher nicht bekannten Gesetzmäßigkeit*. Für die Zahl der in eine Komponente eintretenden Diazoreste gilt die Gesetzmäßigkeit, daß für je 1 Mol. Diazobenzol eine OH- oder NH₂-Gruppe in der Komponente vorhanden sein muß (? vgl. VIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1278; C. 1904. II. 96, d. Ref.). Dagegen nehmen alle Monoazofarbstoffe, die aus Diazonaphthalin oder Diazonaphthol, bzw. deren Sulfosäure gebildet sind, noch ein weiteres Molekül einer Diazo-, bzw. Tetrasoverb. auf, das aber in den Rest der ursprünglich diazotierten Base, nicht der Komponente tritt. Vf. bezeichnet diese Fähigkeit gewisser Aminreste, kombinationsfähig zu sein, als „aminkombiniert“.

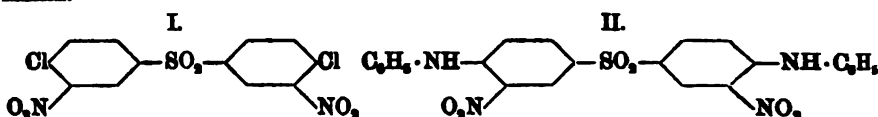
Versuche. Diese erstrecken sich vor allem auf den Monoazofarbstoff *Naphthionsäureazonaphthionsäure* (I) der mit p-Nitrodiazobenzol den Wollfarbstoff (II.), mit Tetrasodiphenyl ein Zwischenprod. liefert; letzteres kombiniert sich mit



Phenol, Resorcin, Salicylsäure, Naphthylamin-, Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren zu roten bis violetten Farbstoffen. Analog dem Farbstoff I. verhalten sich *Aminoazonaphthalin* und dessen *Monosulfosäure* (aus diazotierter Naphthionsäure u. Naphthylamin), *Naphthylaminazonaphthionsäure*, *Naphthionsäureazosalicylsäure*,

Naphthionsäureazo-β-naphtholdisulfonsäure. (Z. f. angew. Ch. 20. 268—72. 15/2. 1907. [24/7. 1906.] Straßburg.) BLOCH.

Fritz Ullmann und Johannes Korselt, *Über Dichlordiphenylsulfon.* Die aus dem Dinitroderivat des Dioxydiphenylsulfons mit Anilin entstehende Verb. ist nicht Dinitrooxysulfobenzidanilid (ANNAHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 436), sondern hat Salscharakter. Das stark saure Dinitrooxysulfobenzid reagiert also mit Anilin wie Pikrinsäure. Das wirkliche Dinitrooxysulfobenzidanilid (II.) (Dinitrodianilindiphenylsulfon) entsteht aus 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrodiphenylsulfon (I.) mit Anilin.



Experimenteller Teil. Bei Einw. überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Chlorbenzol entsteht Chlorbenzolsulfochlorid neben sehr wenig *Dichlordiphenylsulfon*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$; letzteres erhält man aus Chlorbenzolsulfochlorid und Chlorbenzol mit AlCl_3 ; F. 147° (aus A.); gibt mit $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ *3,3'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ = I.; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 202°; II. in w. Nitrobenzol, Eg. und Bal., swl. in A. — Mit sd. Anilin entsteht *3,3'-Dinitro-4,4'-dianilindiphenylsulfon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ = II.; orangefarbene Kristalle (aus Bal.), F. 260°; II. in sd. Eg., Toluol und Anilin, wl. in A. mit orangefarbener Farbe. — Das aus Dioxydiphenylsulfon mit HNO_3 (D. 1,2) oder aus I. mit verd. alkoh. NaOH bei 160° unter Druck entstehende *3,3'-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$, bildet schwach gelbe, rhombische Tafeln (aus A.), F. 236°; orangefarb. l. in verd. Alkalien. Mit h. Anilin entsteht das *Anilinsalz*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ (s. o.), rote, rhombische Prismen (aus Anilin); beginnt bei 110° Anilin abzuspalten, F. 177° unter Zers.; zers. sich mit h. A. oder k. verd. Lauge in die Komponenten. — *3,3'-Dinitro-4,4'-dimethoxydiphenylsulfon*, aus I. und methylalkoh. Na-Methylat bei 160° unter Druck; analog entsteht *3,3'-Dinitro-4,4'-ditrioxydiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$; F. 192°.

3,3'-Diamino-4,4'-dianilindiphenylsulfon, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$, entsteht aus der Dinitroverb. mit SnCl_2 und HCl in A.; farblose Blättchen (aus A.), F. 186°; II. in Nitrobenzol, wl. in A., swl. in sd. W. — Mit Phenanthrenchinon entsteht die *Phenazoniumverb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$; II. in Eg. und Nitrobenzol, wl. in A.; die Leg. in konz. H_2SO_4 ist violettrot, beim Verdünnen orangegelb, fluoresziert grün. — Chlorid: rote Nadeln, orangegelb l. in sd. W. — *3,3'-Dinitro-4,4'-dianilindiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, entsteht durch 4-stdg. Erwärmen von I. mit alkoh. NH_3 auf 150°; gelbe Oktaeder (aus A.), F. 309°; wl. in A. mit gelber Farbe, II. in sd. Anilin und Nitrobenzol. Gibt mit SnCl_2 *3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$; farblose Blättchen (aus sd. A.), F. 174°; II. in sd. A. und W., swl. in Toluol. — In I. sind mit konz. H_2SO_4 , n. Salpeter, bezw. HNO_3 und rauchender H_2SO_4 noch eine, bezw. 2 Nitrogruppen einföhrbar. — *3,3',5-Trinitro-4,4'-dichlordiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 220°; unl. in W., wl. in A. u. Bal., II. in sd. Eg. Liefert mit Anilin in sd. A. *3,3',5-Trinitro-4,4'-dianilindiphenylsulfon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2$; orange Nadelchen (aus A.), F. 210°; l. in sd. A. und Bal., II. in Nitrobenzol. — *3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dichlordiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$, schwach gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 290°; mit Anilin in h. A. entsteht *3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dianilindiphenylsulfon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2$; orangefarbene Nadeln, F. 250°; wl. in A. und Bal., II. in Anilin mit Orangefarbe. — *3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dioxydiphenylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$, aus der Dichlorverb. mit h. verd. NaOH; gelbe, bitter

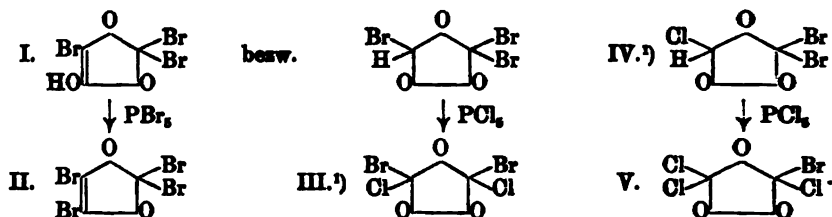
W. K. Müller u. A. Müller, *Über das Verhalten aromatischer Ester zu Fünffach-Brom- und Chlorphosphor*. Wie die Vff. (S. 241, vgl. HENRY, S. 546) vor kurzem gezeigt haben, werden Phenol- u. Naphtholalkyläther durch PCl_5 und PBr_5 bei verhältnismäßig niederen Temperaturen im Kern chloriert, bezw. bromiert. Die Vff. haben ihre Unters. jetzt auf rein aromatische und gemischt aromatische Ester übertragen. Auch hier erfolgt bei Einw. von Phosphorhalogeniden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und bei Abwesenheit eines Lösungsmittels Kernsubstitution des Phenol- und Naphtholrestes (vgl. dazu MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 845). Die Naphtholester zeigen die bei den Naphtholalkyläthern beobachtete Gesetzmäßigkeit: α -Derivate geben 4-Substitutionsprodd., β -Derivate 1-Substitutionsprodd. — Die Benzoylgruppe der Benzoesäurearylester wird bei diesen Rkk. nicht substituiert. Die Benzoesäurealkylester werden durch Phosphorhalogenide nicht substituiert, sondern bei höherer Temperatur gespalten, wie dies MICHAEL (Amer. Chem. J. 9. 213) für den Äthylester angewiesen hat, und die Vff. es an dem Methyl ester zeigen.

Beim Erwärmen von Essigsäurephenylester mit PBr_5 auf dem Wasserbade entsteht neben geringen Mengen Tri-p-bromphenylphosphat (F. 101°) der *Essigsäure-p-bromphenylester*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; Öl, Kp. 235—240°; Kp_{15} . 129—130°. — Durch die Bildung von p-Bromphenol bei der Verseifung des Esters mittels alkoholischer Kalilauge ist die p-Stellung des Bromatoms bewiesen. — Aus Benzoesäurephenylester (1 Mol.) u. PBr_5 (2 Mol.) wird auf dem Wasserbade ein dibromierter Benzoesäurephenylester gewonnen, der bei der Verseifung das 2,4-Dibromphenol liefert und daher wahrscheinlich als *Benzoesäure-2,4-dibromphenylester*, $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$, aufzufassen ist; Nadeln aus A., F. 96—98°. — Beim Erhitzen von Benzoesäure- α -naphtholester (Tafeln aus A., F. 56°) mit PCl_5 auf 130—160° entsteht ein *monochlorierter Benzoesäurenaphtholester*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$; Nadeln aus A., F. 100—101°. Der Ester gibt beim Verseifen ein bei 118° schm. Chlornaphthol, das mit dem 4-Chlor-1-naphthol von REVERDIN u. KAUFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3012) identisch sein dürfte. — Aus Benzoesäure- α -naphtholester und PBr_5 wird auf dem Wasserbade der *Benzoesäure-4-brom-1-naphtholester*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, erhalten; Blättchen aus A., F. 105—106°; gibt bei der Verseifung das 4-Bromnaphthol(1); hierdurch ist die 4-Stellung des Br bewiesen. — Dem kürzlich von den Vff. beschriebene Brom-1-naphtholäthyläther kommt die dort wahrscheinlich gemachte Konstitution einer 4-Bromverb. zu, da er aus dem 4-Bromnaphthol-1 durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und Na-Äthylat gewonnen wird. — Beim Erhitzen von Benzoesäure- β -naphtholester mit PCl_5 auf 130° entsteht der *Benzoesäure-1-chlor-2-naphtholester*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$; Blättchen, F. 101°. — Aus Benzoesäure- β -naphtholester und PBr_5 bildet sich bei gelindem Erwärmen ein gebromter Ester, in dem wahrscheinlich der *Benzoesäure-1-brom-2-naphtholester*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vorliegt; Nadeln aus A. — Das beim Verseifen des Esters erhaltene Bromnaphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OBr}$, schm. bei 74° und ist vermutlich mit dem 1-Bromnaphthol(2), F. 84°, identisch. — Beim Dest. von Benzoesäuremethylester mit PCl_5 wird zwischen 198—201° Benzoylchlorid in guter Ausbeute gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 744—51. 23/2. [7/2.] Freiburg i. B. Med. Abteil. d. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

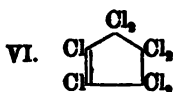
Franz Henle, *Über Halogentriketo-R-pentane*. Eine direkte Bromierung des *Monochlortriketo-R-pentans* (vgl. S. 718, Formel VIII., bezw. IX.) gelingt nicht. In CS_2 oder CHCl_3 tritt Rk. nicht ein, in Ameisensäure, Thionylchlorid oder Wasser führt sie nur zum Trihalogenprod. Bei einem Vers., das Hydroxyl der Enolform

durch Halogen zu ersetzen, um dann durch Bromaddition zu einem Hexahalogendiketo-R-pentan zu gelangen, zeigte es sich, daß das bei Einw. von Phosphor-pentabromid entstehende Tetrabromdiketo-R-penten Brom nicht addiert. Phosphorpentachlorid hingegen ersetzt den H der Ketoform durch Chlor unter R eines Tetrahalogentriketo-R-pentans. Hierbei wird eines der Br-Atome durch Cl verdrängt. Es scheint, als ob derselbe Körper mit Phosphorchlorid in der Ketoform, mit -bromid in der Enolform reagierte:



Lg. und Gasolin. Die Verb. ist in Chlf., CS_2 -, A- oder Eisensäurelsg. geg. Br gesättigt, entfärbt jedoch wss.-alkoh. KMnO_4 sofort. Die h., methylalkoh. Lg. gibt an Ag_2O unter Rotfärbung Br ab.

Wird Dichlordibromtriketo-B-pentan mit dem vierfachen Gewicht PCl_5 i



Einschlußrohr 7 Stdn. auf $280-300^\circ$ erhitzt und die ro. Fl. unter Umrühren auf Eis gegossen, so erhält man d. allmählich krystallinisch erstarrende *Octochlor-B-pentachloride* C_5Cl_8 (VI), das mit der von ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2214; C. 90. II. 432) beschriebenen Verb. von

F. 41° identisch ist. In Chlf.-Lsg. gegen Br gesättigt; KMnO_4 wird in wss.-alkoh. oder in Acetonlsg. sehr langsam entfärbt. (LIEBIG'S Ann. 352. 45—53. 7/2. 1907; [18/10. 1906.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Henry A. Torrey u. H. B. Kipper, *Hydrazone aromatischer Oxyketone. Alkali unlösliche Phenole*. (Vorläufige Mitteilung.) Vff. haben die Einw. von Phenylhydrazin auf Aceto- und Benzophenone studiert, die in o-Stellung zur Seitenkette eine OH-Gruppe enthalten, da es möglich erschien, daß unter gewissen Bedingungen die OH-Gruppe sich an der Rk. beteiligen und, wie bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetessigester ein fünfgliedriger Ring entstehen würde. Es war nicht möglich, eine derartige sekundäre Rk. herbeizuführen, doch wird die in o-Stellung befindliche OH-Gruppe bei der B. der Hydrazone beeinflusst, da das Prod., obgleich es vermutlich eine freie OH-Gruppe enthält, in Alkalien unl. ist. Die hauptsächlich untersuchten Hydrazone sind die der Dioxyaceto- u. Dioxybenzophenone, und zwar die Hydrazone des Resacetophenons, Dibenzoresorcins u. Dibenzohydrochinons. Das Hydrason des Resacetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{NNHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, ist, wie zu erwarten, in Alkalien l., das Päonol dagegen, der Monomethyläther des Resacetophenons, das nur eine freie OH-Gruppe, u. zwar in o-Stellung zur Seitenkette hat, gibt ein alkaliuml. Hydrason. Dasselbe Hydrason wurde bei Einw. von Dimethylsulfat auf eine alk. Lsg. des Hydrazons aus Resacetophenon erhalten, woraus hervorgeht, daß bei diesem Prozeß nur eine OH-Gruppe, und zwar die von der Seitenkette entferntere methyliert wird. Die Unlöslichkeit des Päonolhydrazons in Alkalien läßt sich durch die Annahme erklären, daß die OH-Gruppe mit dem Imid-N der Hydrazongruppe einen sechsgliedrigen Ring nach Art eines inneren Salzes bildet, oder daß durch den Eintritt der basischen Phenylhydrazongruppe der saure Charakter der Verb. so stark herabgesetzt wird, daß das gebildete Salz sofort durch W. hydrolysiert wird. Für letztere Annahme spricht der Umstand, daß das Hydrason des Resacetophenons mit zwei Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ unter B. eines Dibenzosats reagiert. Daß bei diesem Derivat der H. beider OH-Gruppen durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ersetzt ist, folgt daraus, daß bei Einw. von Phenylhydrazin auf das Dibenzosat des Resacetophenons dasselbe Hydrason entsteht. Aus dem Monoacetat des Resacetophenons wird ein Hydrason erhalten, das sich in Alkalien nur langsam unter gleichzeitiger Verseifung löst. Verss. zur Darst. eines entsprechenden Diacetats führten nur zur B. eines dicken, viscösen Prod. Aus dem Resodiacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{COCH}_3)_2$, bei dem jede der beiden OH-Gruppen sich in o-Stellung zu einer Ketoseitenkette befindet, wurde mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein in wss. Alkalien gleichfalls unl. Hydrason erhalten. Auch von 50%igen Lsgg. von NaOH oder KOH wird dieses Hydrason nicht gel., es geht aber bei längerem Stehen mit dem konz. Alkali oder bei kurzem Erwärmen in ein weißes, Na oder K enthaltendes Prod. über, das bei Einw. von W. sofort wieder das gelbe Hydrason liefert. In Kaliumalkoholat sind

die in wss. Alkali unl. Hydrazone l., W. in genügendem Überschuß hydrolysiert aber das gebildete Salz und fällt die ursprüngliche Verb. aus. Die Unlöslichkeit dieser Verbb. in wss. Alkali ließe sich auch durch die Annahme erklären, daß sie chinoider Struktur besitzen, und daß deshalb in Wirklichkeit gar keine OH-Gruppe vorhanden ist.

Phenylhydrason des Pionols, $C_6H_5(OH)(OCH_2)(N,HC_2H_5)CH_3$, (vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2854; C. 92. I 32). Farblose Verb., F. 108°, unl. in wss. Alkali. — *Phenylhydrason des Resacetophenondibenzosats*, $C_6H_5(OOCC_6H_4) \cdot Q(N,HC_2H_5)CH_3$, F. 183°, l. in h. A., Bsl., Eg., wl. in k. A. — *Resacetophenondibenzosac*, $C_6H_5(OOCC_6H_4)COCH_3$, entsteht, wenn Resacetophenon mit der dimol. Menge C_6H_5COCl ca. 1 Stde. lang auf dem Dampfbade und dann 15 Min. lang im Ölbade auf 170–180° erhitzt wird. Krystalle (aus A.), unl. in W., l. in A., Ä., Bsl., Eg. — *2,4-Dioxy-1,5-diacetophenonbisphenylhydrason*, $C_6H_5(OH)_2(C : N,HC_2H_5 \cdot CH_3)_2$. B. Resacetophenon wurde durch Einw. einer Leg. von $ZnCl_2$ in Eg. und $POCl_3$ in Resodiacetophenon übergeführt u. dieses in alkoh. Leg. mit etwas mehr als der dimol. Menge Phenylhydrasin behandelt. Gelbe Nadeln (aus Anilin oder Monobrombenzol), F. 291° (die Angabe F. 231° von CRESPIEU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6. 152, beruht möglicherweise auf einem Druckfehler), wl. in h. A., Chlf., l. in h. Anilin, Chinolin, Nitrobsl., Eg., unl. in konz. wss. NaOH oder KOH. — *1,4-Dioxydibenzophenonbisphenylhydrason*, $C_6H_5(OH)_2(C : N,HC_2H_5 \cdot C_6H_5)_2$. B. Man löst 1 Mol. Dibenzohydrochinon und ca. 2 Mol. Phenylhydrasin in einem Gemisch aus verd. A. u. Essigsäure u. fällt nach halbstündigem Erwärmen mit W. Gelbe Krystalle (aus verd. A.), F. 172–174° unter Zers., unl. in Alkali, beim Kochen mit konz. Alkali tritt Zers. ein. — *1,3-Dioxydibenzophenonbisphenylhydrason*, $C_6H_5(OH)_2(C : N,HC_2H_5 \cdot C_6H_5)_2$, wurde analog wie die Verb. aus Dibenzohydrochinon erhalten. Weiße Krystalle (aus Bsl.), F. 292–293°, l. in A., Chlf., Eg., h. Bsl., unl. in Alkali. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 77–81. Jan. 1907. [6/11. 1906.] Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

W. Borsche, *α -Diketone aus α -Ketoaldoximen, eine neue Synthese mit Hilfe der Diasoverbindungen*. Vers., auf dem gleichen Wege, auf dem man von den Aldehydazonen zu den Formasylverbb. gelangt:



die *Aldoxime*, $R \cdot CH : N \cdot OH$, in die (nach anderen Verff. bereits dargestellten) *Asoaloxime*, $R \cdot C(N : N \cdot Ar) : N \cdot OH$, umzuwandeln, führten nicht zum Ziel; Vf. hoffte nun, daß die hier allzu geringe Reaktionsfähigkeit des H-Atoms der CHO-Gruppe vielleicht durch die Nachbarstellung einer CO-Gruppe wesentlich zu erhöhen sein würde, und ließ deshalb *Diazoniumsalze auf α -Ketoaldoxime*, $R \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$, einwirken. In der Tat scheinen letztere Körper auch primär die erwarteten Aso-derivate $R \cdot CO \cdot C(N : N \cdot Ar) : N \cdot OH$ zu bilden, die Prodd. sind aber sehr zersetzlich und zerfallen bald unter N-Entw., wobei man, neben alkal. harzigem Stoffen, *Monoxime von α -Diketonen*, $R \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot Ar$, gewinnt, aus denen man dann leicht durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 die zugrunde liegenden Diketone selbst erhält. — Die Vers. wurden bisher mit dem leicht zugänglichen *Isonitrosoacetoxim* (*Methylglyoxalmonoxim*), $CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$, und mit *Isonitrosoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$, durchgeführt; in ersterem Fall betrugen die Ausbeuten an α -Diketonoxim etwa 20–30% der Theorie, so daß, da von den bisher unters. Diazoniumsalzen nur das m-Nitrodiazobenzol versagte, die aliphatisch-aromatischen α -Diketone jetzt bequem zugänglich geworden sind. Die Menge der auf diesem Wege aus dem Isonitrosoacetophenon darstellbaren rein aromatischen Diketone war dagegen recht gering; auch erwies sich das Prod. durch Reste von schwer zu entfernendem Am-

bekannten Prodd. auch Benzophenoxim, resp. Acetophenon auftritt; es gelang aber nicht, nachweisbare Mengen der gesuchten Körper zu isolieren. — Unter dem nach dem neuen Verf. hergestellten Oximen verdient das aus *Isonitrosoacetone* und *p-Diazoanisole* gewonnene *Acetyl-p-anisoylmonoxim*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ größeres Interesse, da Verbb., die zu diesem Körper in naher Beziehung stehen bei der Anlagerung von Stickoxyden an *Anethole*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, gewonnen worden sind; die von TÖNNIES aus diesem Pheonoläther durch sukzessiv Einw. von N_2O_5 und alkoh. KOH erhaltene Verb., der ihr Entdecker ebenfalls die Formel: $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ zugesprochen hatte, wurde zwar später als β -Nitroanethol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$, erkannt, doch ist das von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3020; C. 1904. II. 1002) aus dem Acetyl-p-anisoyl *amphi-dioxim* (L), das seinerseits unter bestimmten Bedingungen direkt aus Anethol



und salpetriger S. hervorgeht, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 erhaltene Monoxim zweifellos die mit der Verb. des Vf. isomere Substanz $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$.

Als in saurem Leg. diazotiertes Anilin unter Umrühren in eine durch schwimmendes Eis gekühlte Leg. von Isonitrosoacetone in 10%ig. NaOH eingetragen wurde, färbte sich das Gemisch rot und schied eine milchige Trübung ab; nach Beendigung der alsbald einsetzenden N-Entw. ballte sich der Schaum zu einem zähen, schwarzen Harz zusammen, und aus dem Filtrat fällte Essigsäure kristallinisches α -Phenyl- α -oximino- β -ketopropan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus, das von färbenden Verunreinigungen durch mehrtünd. Kochen der methylalkol. Leg. mit Tierkohle befreit wurde und dann gelbliche Blättchen vom F. 166—167° bildete. Ausbeute 33% der Theorie. — Durch mehrtünd. Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat ging die Verb. in das schon bekannte *Acetylbenzoyldioxim*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (C : N·OH)·C₆H₅ (Krystallpulver aus A.; F. 231—233°), über, bei dessen Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Leg. das noch nicht beschriebene *Methylphenylglyoximhyperoxyd* (II.) entstand. Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 95°. — Beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 lieferte das Monoxim fast die berechnete Menge *Acetylbenzoyl*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, als mit Wasserdampf leicht flüchtiges, dunkelgelbes Öl, das schwerer als W. ist u. einen sehr charakteristischen, süßlichen u. zugleich chinonartig stechenden Geruch besitzt. — α -p-Tolyl- α -oximino- β -ketopropan, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, entstand aus Isonitrosoacetone u. p-Toluoldiazoniumsalz zu 20% der Theorie; rhombische Blättchen aus verd. Methylalkohol; F. 161—162°; das zugehörige *Dioxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (bzw. die am schwersten l. Anteile des Gemisches stereoisomere Dioxime, die aus dem Monoxim u. $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$, HCl in sd. verd. A. erhalten werden), fällt aus A. in Nadelchen aus, die sich oberhalb 230° zersetzen. — α -2,4-Dimethylphenyl- α -oximino- β -ketopropan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Isonitrosoacetone u. diazotiertem *asymm. m-Xylidin*; mkr. Nadelchen, F. 141—142°. — α -o-Methoxyphenyl- α -oximino- β -ketopropan, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ u. o-Diazoanisole; Krystalle aus Bzl., Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 131—132°. Ausbeute 22% der Theorie. — Die zugehörige *p-Verb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, scheidet sich aus Methylalkohol in derben Nadeln ab; F. 152—153°. Ausbeute 25% der Theorie. — Liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat vorwiegend das bereits bekannte *Acetyl-p-anisoyl-amphi-dioxim* (Nadelchen, F. 215°), das beim

gelöst, wurden Nadeln vom F. 48° krystallisiert; in den meisten organischen Solvensien, auch in h. W. unl. Die Ausbeute an Diketon erreichte nur etwa 50%, der berechneten; der Rest des Oxims war durch BECKMANNsche Umlagerung in Brenstraubensäure-p-anisidid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, übergegangen; Nadeln aus W.; F. 129—130°; ist gleich dem Anilid derselben S. in ätzenden und kohlensauren Alkalien unl. u. wird aus diesen Lsgg. durch Ansäuern anscheinend unverändert zurückgehalten. — Da bei dem Acetylbenzoylmonoxim unter den gleichen Bedingungen kein Brenstraubensäureanilid entsteht, ist der Eintritt der Umlagerung beim p-Anisoylderivat auf den reaktionserleichternden Einfluß der p-ständigen Methoxygruppe zurückzuführen, den auch WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 27; C. 1906. I. 673) an gewissen α -bromierten p-Anisolderivaten festgestellt hat. — Wenn man Isonitrosoacetophenon mit der äquimolaren Menge Diasobenzol in stark alkal. Lsg. zusammenbringt, nach dem Aufhören der N-Entw. von alkal. Prodd. abfiltriert und mit Essigsäure übersättigt, so scheiden sich Kryställchen aus, die sich beim Umlösen aus Bsl. oder Methylalkohol in derbe Blättchen vom F. 137° verwandeln und α -Benzilmonoxim sind. Beim Erwärmen ihrer alkoh. Lsg. mit verd. H_2SO_4 entstand aus ihnen bei 95—96° schm. Benzil, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; die Ausbeute an Diketon war jedoch nur gering. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 737—44. 23/2. [13/2.] Göttingen. Allgem. chem. Inst der Univ.) STELZNER

E. Erlenmeyer jun., C. Barkow u. O. Herz, Über isomere Zimtsäuren. Nach einer früheren Unters. von ERLENMEYER JUN. u. BARKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1570; C. 1906. II. 42) hat man auf Grund von Unterschieden in der Krystallform, dem F. und der Löslichkeit die folgenden 6 Zimtsäuren zu unterscheiden: 1. *Isosimtsäure* von Erlenmeyer sen., F. 37—38°; entsteht durch Reduktion von α - oder β -Bromallosimtsäure, sowie durch Umlagerung der Allosimtsäure; 2. *Allosimtsäure* von Liebermann, F. 68°; darstellbar aus Cocablättern, aus S. I. durch Behandeln mit Anilin, aus α - und β -Bromallosimtsäure durch Reduktion, aus Benzal-malonsäure, sowie durch Umlagerung der Isosimtsäure von LIEBERMANN; 3. *Isosimtsäure* von Liebermann, F. 59°; aus der Cocapflanze und auch aus Storax erhältlich; läßt sich ferner aus dem bei 151° schm., unl., krystallisierten Brucinsalz aus Allosimtsäure gewinnen; 4. α -Zimtsäure, aus Storax, F. 134—135°; 5. β -Zimtsäure, F. 132—133°, durch Umlagerung der α -Verb. entstehend; 6. *Isosimtsäure* von Erlenmeyer jun. und Allen, F. 59°, aus dem leichter l., amorphen Brucinsalz aus Allosimtsäure. — Hierzu kommt noch 7. die *trikline*, bei 80° schm. Zimtsäure, die bei der Zerlegung der beiden erwähnten Brucinsalze neben den Säuren 3. und 6. beobachtet worden ist; ferner ist daran zu erinnern, daß sich die synthetische u. die Storaxzimtsäure durch Krystallform und Löslichkeit unterscheiden, und daß man durch fraktionierte Krystallisation der synthetischen S. zu Krystallen von der Ausbildung der Storaxsäure gelangen kann. — Von Wichtigkeit erscheint im besonderen die Tatsache, daß die Allosimtsäure mit Brucin kein selbständiges Salz bildet, sondern bei der Vereinigung mit dem Alkaloid in absol. A. die Brucinsalze der Säuren 3. und 6. entstehen läßt. Sie fungiert mithin gewissermaßen als die zu diesen beiden Säuren gehörige Racemverb.: die Verhältnisse werden hier jedoch dadurch kompliziert, daß unter bestimmten Bedingungen Umwandlungen der Salze und auch der aus ihnen freigemachten Säuren eintreten. Läßt man eine Lsg. der Allosimtsäure mit Brucin in absol. A. im Vakuum krystallisieren, so scheidet sich das bei 151° schm., nach FOCK tetragonal, trapezodrisch, hemiedrisch (?) krystallisierende Salz der Zus. $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus: beim Eindampfen der Mutterlauge

interbleibt ein Sirup, der zu einem amorphen Salz derselben Formel erstarrt; in gleichprozentiger Lsg. dreht das krystallinische Salz $-16'$, das amorphe Salz nur $-6'$. Die Ausbeuten an den einzelnen Salzen schwanken so, daß sich diese wahrscheinlich ineinander umzuwandeln vermögen. Auch bei den *Brucinsalzen* der *α -Bromalloisinsäure* ist die gleiche Erscheinung festgestellt worden. — Beim Zerlegen der Brucinsalze mit sehr verd. H_2SO_4 und Ausschütteln der organischen S. mit PAe. wurde aus dem bei 151° schm. Salz die *Isosinsäure* von *Liebermann* gewonnen, die den F. 59° besitzt und nach FOCK in monoklinen, teils tafelförmig, teils mehr prismatisch ausgebildeten Formen auftritt. Das amorphe Brucinsalz lieferte ein Öl, das nur langsam krystallinisch wurde; nach sehr häufigem Umlösen wurde aus diesem Prod. ebenfalls die bei 59° fl. werdende S. erhalten. Die früher von SÖLLNER vermutete Enantiomorphie der Säuren aus den beiden Brucinsalzen hält FOCK nicht für erwiesen; auch die bei den älteren Versn. beobachtete *trikline* S. wurde nicht wieder erhalten (vgl. dagegen weiter unten). Wie leicht bei der Zerlegung der Alkaloidsalze Umwandlungen der freiwerdenden Säuren ineinander eintreten, geht daraus hervor, daß beim Arbeiten im hellen Tageslicht aus dem bei 51° schm. Salz teilweise oder auch ausschließlich die bei $37-38^\circ$ schm. *Isosinsäure* von *Erlenmeyer sen.* erhalten wurde, während beim Arbeiten auf einem dunkleren Platz und bei Anwendung frisch dargestellter Salzproben die *LIEBERMANNsche* S. entstand: doch schieden sich auch unter den letzteren Bedingungen aus einer PAe.-Lsg. einmal zunächst 2 Ansätze der bei 59° schm. S. ab, während die dritte Krystallisation bei $37-38^\circ$ fl. wurde.

Bestätigt des bei 135° schm. *Brucinsalzes*, das von den Vf. aus *synthetischer* und aus *Storaxsinsäure* in sehr verschiedenen Mengen gewonnen wurde, bestätigte ich die Angabe MARCKWALDS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2598; C. 1906. II. 193), daß dieses Salz die Zus. $2 C_9H_5O_2 \cdot C_{22}H_{20}O_4N_2$ besitzt; es geht aus dem bei 13° schm. Salz der Formel $C_9H_5O_2 \cdot C_{22}H_{20}O_4N_2$ in der Weise hervor, daß letzteres sich in Lsg. partiell in die Komponenten spaltet, worauf dann das weniger lösliche noch schm. Salz auskrystallisiert, während die Mutterlauge freies Brucin enthielt.

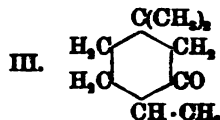
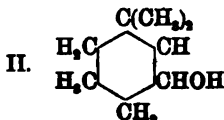
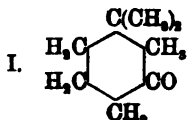
Durch Lösen der *synthetischen Zimsäure* in 75% ig. h. A., Absaugen des beim Erkalten Auskrystallisierenden, Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne und mehraches Wiederholen der gleichen Operationen mit dem hinterbleibenden Rückstande wurden Krystallisationen erzielt, die immer mehr das Aussehen der *Storaxsinsäure* annahmen; nach der sechsten Krystallisation trat jedoch neben den Formen der *Storaxsäure* auch eine große Rosette schlecht ausgebildeter, bei 127° schm. Krystalle auf, die $KMnO_4$ unter B. von Benzaldehyd entfärbten. Vf. glaubten zunächst an eine Beimischung von Benzoesäure, doch konnte durch den stets unter 100° liegenden F. von Gemischen beider Säuren und die *Löslichkeitsdifferenz* bei den *Ca-Salzen* (1 Teil des *Benzoats* l. sich in 37,7 cem W. von 5° , ein Teil des *sinsäuren* Ca dagegen erst in 601 cem W. von 13°) diese Eventualität ausgeschlossen werden. — Die *Storaxsäure* schied sich aus konz. Lsg. zuerst in Form der β -Säure aus, die sich dann je nach der Temperatur rascher oder langsamer in undeutliche derbe Krystalle der α -Säure verwandelte; diese letzteren verschwinden aber ebenfalls wieder, um dicktafeligen, charakteristisch aneinander gereihten Formen Platz zu machen. — Die aus der synthetischen neben *Storaxsäure* gewonnene *neue S.* λH_2O fällt aus Lg. in platten, gekrümmten, in Ä. all. Nadeln vom F. $127-128^\circ$ aus. Die Ä.-Lsg. kriecht beim Verdunsten an den Gefäßwänden empor und setzt dann kleine Krystalldrüsen ab, während die *Storaxsäure* unter gleichen Bedingungen derbe Krystalle liefert.

Als Vf. die β -*Bromsinsäure* nach dem Verf. von ERLÉNMEYER SEN. mit Zink und A. reduzierten und das Prod. aus Ä. uml., wurde neben *synthetischer* und *Alloisinsäure* eine in PAe. leichter l. Fraktion beobachtet, die aus *Liebermannscher*

Isosimtsäure und einer *triklin krystallisierenden S.* bestand. Da die beiden letztgenannten Säuren sich leicht ineinander umwandeln lassen, ist es wahrscheinlich, daß die Alloximsäure durch Brucin in die Salze der LIEBERMANN'schen Isosimtsäure und der triklinen Zimtsäure zerlegt wird, und daß die dem letzteren Salz zugrunde liegende S. dann durch öfteres Umkrystallisieren in die Isosimtsäure LIEBERMANN's verwandelt wird. — Ob die neue triklone S. mit der eingangs erwähnten identisch ist, konnte auf chemischem Wege bisher nicht ermittelt werden, nach den krystallographischen Daten ist dies allerdings anzunehmen. — Eine von SCHUCHARDT bezogene *Zimtsäure aus Cassiaöl* lieferte aus Ä. stark lichtbrechende, sehr gut ausgebildete Krystalle, die in den Winkeln mit der α -S. übereinstimmen; an den Krystallen traten jedoch auch neue Flächen auf, und ein Teil der aus dem genannten Öl erhaltenen Säuren krystallisierte, abweichend von den anderen natürlichen Säuren, in Prismen von völlig anderem Aussehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 653—63. 23/2. 1907. [29/11. 1906.] Straßburg. Chem. Inst. v. ERLIENMEYER u. KREUTZ.)

STELZNER

G. Blanc, *Synthese von Cyclohexanderivaten: 3,3-Dimethyl- und 3,3,6-Trimethylcyclohexanon*. Wird das durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf β,β -Dimethylpimelinsäure (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 996; C. 1906. I. 1819) erhaltene Dimethylpimelinsäureanhydrid unter n. Druck langsam destilliert, so geht es unter CO_2 -Verlust in *3,3-Dimethylcyclohexanon* (I.), farblose, bewegliche, nach Menthol riechende Fl., Kp. 173° , *Semicarbason*, Nadeln aus verd. A., F. 203° (Hg-Bad), über. Durch Na und A. wird dieses Dimethylcyclohexanon zum korrespondierenden *Dimethylcyclohexanol* (II.) reduziert, welches mit dem von CROSSLEY und RENOUP



(J. Chem. Soc. London 87. 1487; C. 1905. II. 1672) beschriebenen Prod. identisch ist. Ölige, campherartig riechende Fl., Kp.₁₅ 78° , erstarrt beim Abkühlen, um dann bei ca. 12° zu schm. Die Dest. des β,β,ϵ -Trimethylpimelinsäureanhydrids liefert in analoger Weise das *3,3,6-Trimethylcyclohexanon* (III.), bewegliche, nach Menthol riechende Fl., Kp. 186° ; *Semicarbason*, F. 170° (Hg-Bad). (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 143—44. [21/1.*])

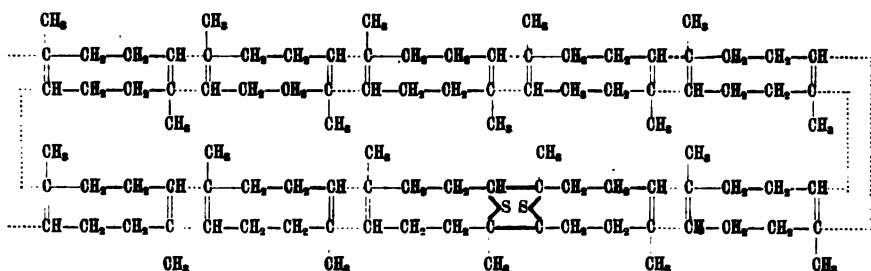
DÜSTERREHN.

F. W. Semmler, *Zur Konstitution des Terpinens, Origanols, Sabinens, Dipentens und ihrer Derivate*. (Eine Antwort an Herrn Wallach.) Rein polemische Bemerkungen zu Angaben, die WALLACH in seinen letzten, die oben genannten Verbb. betreffenden Abhandlungen (S. 887) gegen Vf. gemacht hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 751—57. 23/2. [13/2.] Berlin.)

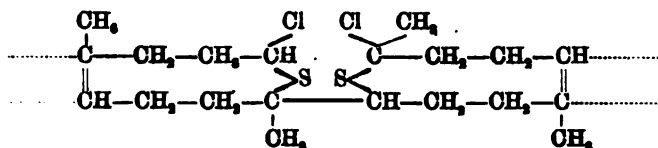
HELLE

Rud. Dittmar, *Theorie der Kautschukvulkanisation im Lichte der Harriesschen Kautschukformel als physiko-chemisches Problem betrachtet*. C. O. WEBER („Grundzüge einer Theorie der Kautschukvulkanisation“, STEINKOPFF & SPRINGER, Dresden 1902) hat gezeigt, daß die Vulkanisation des Kautschuks als eine Additionsrk. aufzufassen ist, bei der eine kontinuierliche Reihe von Additionsprodd. aus Kautschuk und Schwefel (bzw. Schwefelchlorür) gebildet werden können. Die obere Grenze dieser Reihe wird durch den Körper $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2)_{10}$, die untere Grenze wahrscheinlich durch den Körper $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_{10}\text{S}_8$ repräsentiert. Nach den späteren Unters. von HARRIES ist der Kautschuk als ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyclooctadiens an-

usehen, bei dem eine Reihe von Dimethylcyclooctadienmolekülen durch Partialalensen lose aneinander gekettet sind. Unter Zugrundelegung der HARRIESschen Formel läßt sich die Schwefel- oder Schwefelchlorädraddition in allen ihren Phasen ngerwungen erklären, wenn man annimmt, daß durch den Eintritt des Schwefels icht nur doppelte Bindungen aufgehoben werden, sondern auch gleichzeitig die en physikalischen Bindungen benachbarter Dimethylcyclooctadienmoleküle in este chemische Bindungen übergehen. Dem Vulkanisationsminimum für Schwefel $C_{10}H_{16}S_2$, erteilt Vf. auf Grund dieser Annahme die folgende Konstitutionsformel:



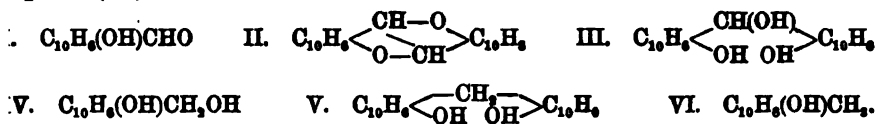
Dem Vulkanisationsminimum für Schwefelchlorür die entsprechende Formel:



Beim Vulkanisationsmaximum sind alle doppelten u. physikalischen Bindungen aufgehoben und durch feste einfache Bindungen ersetzt. Aus dem gleichseitigen Ringschluß der 10 Dimethylcyclooctadienmoleküle erklärt sich die große Beständigkeit des vulkanisierten Kautschuks, welche bei geringerem Schwefelgehalte naturgemäß abnehmen muß. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 167—70. Dezember 1906.)

ALEXANDER.

M. Betti u. C. M. Mundici, Über den β -Oxynaphthaldehyd. II. Mitteilung. Vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 542; C. 1905. I. 447; Gas. chim. ital. 35. II. 37; C. 1905. II. 771.) Der β -Oxynaphthaldehyd gibt bei der Reduktion eine Reihe von Prodd., die vom Aldehyd (I.) über das *Bis-Oxynaphthen* (II.) (?), *Dinaphtholcarbinol* (III.), *Oxynaphthalkohol* (*Naphthalsaligenin* (IV.) und *Dinaphtholmethan* (V.) entsprechend dem folgenden Schema zum *Methylnaphthol* (VI.) führen:



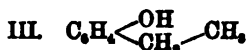
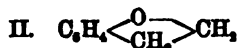
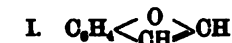
Bei der Reduktion von 5 g Aldehyd in 80 ccm sd. 62%ig. Essigsäure durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Zinkpulver entsteht *Bis-Oxynaphthenäthan*, $C_{22}H_{14}O_2$ (Formel II.) aus Bzl., farblose Nadeln, F. 261—262°, während aus den Mutterlaugen noch *Dinaphtholcarbinol* (s. u.), sowie *Methylnaphthol* isoliert wurden. Letzteres entsteht in besserer Ausbeute, ohne B. harziger Prodd., wenn man zur sd. Lsg. von 1 g Aldehyd in 20 ccm Eg. überschüssiges Zinkpulver setzt und 2 Stdn. kocht. Aus Bzl.

derivat, F. 68°. Mol.-Gew. des Methylnaphthols wurde kryoskopisch in Eg. zu 147 ermittelt, ber. 158. Pikrat, rote Nadeln (aus Bzl.), F. 162—163°. Benzoylderivat, $C_{19}H_{14}O_2$ (aus A.), Krystalle, F. 115—116°. — Das bereits bei der Zinkreduktion erhaltene Dinaphtholcarbinol entstand in besserer Ausbeute bei Zusatz von überschüssigem Aluminiumspänen zu einer k. Lag. von 1,5 g Aldehyd in 80 cem 2%ig. NaOH und Fällen der Lag. nach 12 Stdn. mit 20 cem 12%ig. HCl (aus Eg., bzw. aus A.), gelbliche Prismen, $C_{11}H_{10}O_2$, bei 215° sich bräunend, bei 230° schm., all. in Alkali; färbt sich in alkoh. Lag. mit $FeCl_3$ braun; l. in konz. H_2SO_4 mit Gelbfärbung. — Bei der Reduktion des Aldehyds in Ä. mit überschüssigem Aluminiumamalgam bei darauffolgendem Kochen am Rückflußkühler entsteht *Dinaphtholmethan*, $C_{11}H_{12}O_2$ (V.), F. 205°, neben dem *Oxynaphtholalkohol*, $C_{11}H_{12}O_2$ (IV.) (aus Chlf.) weiße Nadelchen, F. 188—189° unter Zers., l. in A. und Bzl., swl. in k. Chlf. Die alkoh. Lag. gibt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne, bald braun werdende Färbung. (Gas. chim. ital. 36. II. 655—60. 16/2. 1907. [1/10. 1906.] Florenz. Inst. f. höhere Studien.) ROTR-Cöthen.

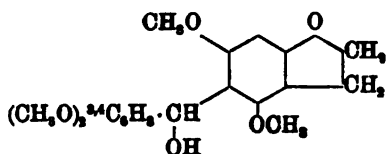
Franz v. Hemmelmayr, *Über das Elaterin*. (I. Mitteilung.) Der theoretische Teil dieser Abhandlung ist schon im früheren Referat (S. 47) enthalten. — Experimenteller Teil. *Elaterin* bildet körnige Krystalle aus A. und anscheinend weniger reine, dicke, meist zu Krusten vereinigte Prismen (aus Eg.), F. 225°, unl. in h. wss. H_2SO_4 . — *Bromelaterin*, aus Elaterin in Eg. und Br in Eg.; schwefelgelbes Pulver (aus A. + W.), sintert bei 108°, F. 112°, sers. sich bei 118° unter Aufschäumen und Dunkelwerden; ll. in A., Ä., Bzl. und Eg., wl. in PAe., unl. in W. — *Diacetylclaterin*, gelbliche Flocken (aus Eg. + W.), F. 124°, ll. in k. A., Ä., Essigester, Aceton, Eg. und Bzl. — *Diphenylhydrason des Elaterins*, gelbe M. (aus A. + W.), sintert bei 158°, bei 170° tritt Gasentw. ein, all. in A. mit roter Farbe, färbt sich beim Kochen mit KOH rosenrot. — *Elateridin*, weiße, amorphe, beim Reiben elektrisch werdende M., sintert bei 130°, F. 140—150°, all. in k. A., Ä. und Bzl., die alkoh. Lag. färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun; riecht beim Erhitzen nach brennendem Harz. — *Acetylclateridin*, gelbe, amorphe M. (aus A. + W. + wenig HCl), sintert bei 130°, zerfließt zwischen 140 und 150°, all. in A. und Ä., unl. in W. — *Elaterinsäure*, $C_{18}H_{12}O_6$ (?); schm. allmählich zwischen 70 und 80°, ll. in A., Ä. und Eg., wl. in Bzl. und W. — *Methylester der Elaterinsäure*, F. 85—90°, ll. in k. A., Ä., Bzl. und Eg., unl. in W., Sodalg. und KOH. — Verb. von *Elaterinsäure* mit *Phenylhydrazin*, $C_{18}H_{12}O_6N_2$ (?); aus Elaterinsäure, Phenylhydrazin und Essigsäure in alkoh. Lag. Sintert bei 125°, verflüssigt sich gegen 140°, ll. in A. und Eg., schwerer l. in Ä. und Bzl., unl. in W., KOH und Na_2CO_3 , teilweise l. beim Kochen mit KOH unter Auftreten von Phenylhydrasinogeruch. — Aus Elaterin und Chromsäure in Eg. entsteht eine in k. Na_2CO_3 fast unl. Verb., (F. 115—120°), die sich beim Lösen in k. KOH und Freimachen mit HCl in eine in Na_2CO_3 l. Verb. vom F. unter 100° umwandelt. (Monatshefte f. Chemie 27. 1167—82. 31.12. [11/10.*] 1906. Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealschule.) BLOCH.

St. v. Kostanecki und V. Lampe, *Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin*. Bei der Reduktion des *Cumarons* (I.) mit Na + A. hat ALEXANDER o-Äthylphenol (III.) und *Cumaran* (II.) erhalten; wie auch schon STÖRMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3982; C. 1904. I. 170) bemerkt hat, ist das *Cumaran* als das primäre Prod. dieser Rk. aufzufassen, dessen O-haltiger Ring dann in der zweiten Hydrierungsphase geöffnet wird. Andererseits lassen sich *Benzhydrols* durch das gleiche Reduktionsmittel glatt in *Diphenylmethanderivate* umwandeln, und auch das

Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CH(OH)$, selbst wird, wie Vff. feststellten, von $Na + A$. nahezu quantitativ in *Diphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH_2$, übergeführt. [Daß Benzophenon unter den gleichen Bedingungen vorzügliche Ausbeuten an Diphenylmethan liefert, haben schon KLAGES und ALLENDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 998; C. 98. I. 1232) mitgeteilt.] — Als Vff. nun den *Catechintetramethyläther* (IV.; v. KOSTANECKI,

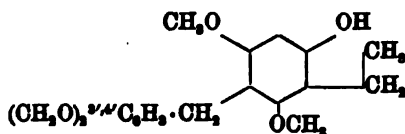


IV.

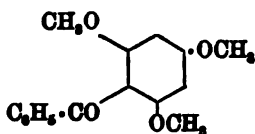


TAMBOUR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 1867; C. 1902. II. 51) in A. mit Na erwärmt, bildete sich der ölige *Desoxyhydrocatechintetramethyläther* (V.), dessen Entstehung unter Berücksichtigung des eingangs erwähnten Verhaltens der Cumarone und Diarylcarbinole gegen dasselbe Reduktionsmittel nun ohne weiteres verständlich erscheint. — Beim Behandeln mit Dimethylsulfat lieferte die Verb. V. den als 2,4,6,8',4'-Pentamethoxy-8-äthylidiphenylmethan zu bezeichnenden *Methyläther*, $C_{20}H_{20}O_5$; prismatische Nadeln aus verd. A.; F. 83–84°. — Der *Benzophloroglucintrimethyläther* (VI.), sowie dessen *Leukoverb.* (VII.) gaben bei der Reduktion mit

V.

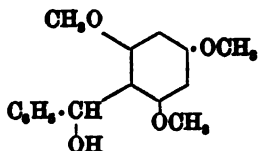


VI.

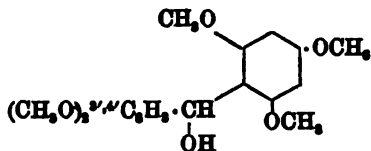


$Na + A$. den *Benzophloroglucintrimethyläther*, d. h. das 2,4,6-Trimethoxydiphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_3$, Prismen aus verd. A., F. 91–93°, und analog entstand aus dem *Leukomachurinpentamethyläther* (VIII.) der *Veratrylphloroglucintri-*

VII.



VIII.



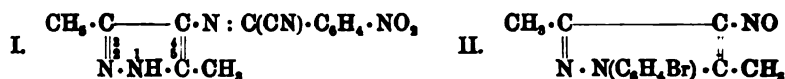
methyläther, d. h. das 2,4,6,8',4'-Pentamethoxydiphenylmethan, $(CH_3O)_5C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_3$, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 107–108°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 720–22. 23/2. [9/2.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Franz Sachs und Paul Alaleben, *Kondensationen von Nitrosoverbindungen der Pyrazolreihe*. Nach L. WOLFF (LIEBIGS Ann. 325. 191; C. 1903. I. 642) entstehen bei der Einw. von Isonitrosoacetylaceton auf Hydrasinsulfat oder saures Phenylhydrazin 4-Nitrosopyrazole. Die Vff. haben die entsprechenden Vers. einerseits mit dem Isonitrobenzoylaceton, andererseits mit Brom- u. Nitrophenylhydrazin, sowie mit Tolyhydrazin und Phenylhydrazinsulfosäure ausgeführt und schließlich auch Semicarbasid auf die beiden Nitrosoketone einwirken lassen. Es wurden grüngefärbte Nitrosopyrazole erhalten. — Zur Darst. wurde die von Hydrasin abgeleitete Komponente in W., bezw. Essigsäure oder Eg. zu dem Isonitrosoacetylaceton (in konz. wss. Lsg.) oder Isonitrobenzoylaceton (fest oder in verd. essigsaurer Lsg.) meist unter Abkühlung hinzugegeben. Je niedriger die Temperatur gewählt werden

farblosen oder schwach getarben Lag. erkannt wird, sind mit Ausnahme der in den beiden Nitrosoketonen und Phenylhydrazinsulfosäure, besw. ihrem Na-Salz erhaltenen Verbb. sehr beständig. In ihren Eigenschaften sind sie dem Nitrosodimethylanilin sehr ähnlich, geben wie dieses mit alkoh. Alkalien Azoxyderivate, lassen sich reduzieren und kondensieren sich mit reaktionsfähigen Methyl- oder Methylverbb., wie Nitrobenzyleyanid, Dinitrotoluol (vgl. SACHS, EHRLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2341; C. 99. II. 708), in alkoh. Lag. bei Ggw. von Alkalien oder alkal. reagierenden Körpern zu Prodd., die in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbb. aus Nitrosodimethylanilin gleichen.

1. Kondensationen von Nitrosopyrazolen aus Isonitroacetylaceton. *3,5-Dimethyl-4[α-cyano-4-nitrobenzalamino]-pyrazol* (I). B. aus *3,5-Dimethyl-4-nitrosopyrazol* und *p-Nitrobenzylecyanid* in sd. A. auf Zusatz von NH_3 oder aus



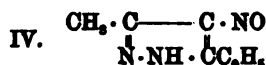
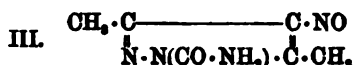
einem Gemisch der Komponenten in Ggw. von etwas Piperidin auf dem Wasserbade. — Chromgelbe Nadeln (aus A.), die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; F. 229°; l. in Aceton, A. und Eg., swl. in W., unl. in Bzl., Ä. und PAe.; färbt sich beim Erhitzen im Toluolbade oder beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum orangerot; gibt mit alkoh. Alkalien dunkelrote Salze. Die farblose Lag. in konz. H_2SO_4 scheidet auf Zusatz von W. einen farblosen Körper ab. — *3,5-Dimethyl-4-[2,4-dinitrobenzalamino]-pyrazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5(\text{CH}_3)_2[\text{N}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]$. B. Beim Kochen von Dimethylnitrosopyrazol und 2,4-Dinitrotoluol mit A. und fester Soda. — Rotbraune Stäbchen und hellgelbe, vierseitige Tafeln aus A.; gelbbraune Nadeln aus Methylalkohol, die bei 195° in die rote Modifikation übergehen; F. 212°; l. in A., Methylalkohol, Eg., Aceton, unl. in W., Ä., PAe., Bzl.; die Lag. in konz. H_2SO_4 ist gelbbraun gefärbt. — K-Salz. Purpurfarben. — Cu-Salz. Blau. — *3,5-Dimethyl-1-phenyl-4[α-cyano-3-nitrobenzalamino]-pyrazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5(\text{CH}_3)_2[\text{N}:\text{C(CN)}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---NO}_2]$. B. aus 3,5-Dimethyl-1-phenyl-4-nitrosopyrazol und Nitrobenzylecyanid in der oben beschriebenen Weise. — Orangerote, schief abgeschnittene Säulen aus A., F. 160°; ll. in Aceton und Chlf., l. in Bzl., wl. in A., Ä., PAe., Eg., unl. in W.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet; die Lag. scheidet beim Erwärmen einen weißen Nd. ab. — *1-p-Bromphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol* (II). B. aus p-Bromphenylhydrazin in verd. Essigsäure durch eine konz. wss. Lag. des Nitrosoketons unter Eiskühlung. — Grüne Nadelchen; F. 122°; unl. in W. und PAe., sonst ll.; die rubinrote Lag. in konz. H_2SO_4 wird durch W. gelb gefärbt. — *3,5-Dimethyl-1-p-bromphenyl-4[α-cyano-4-nitrobenzalamino]-pyrazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}$. Nadelchen, aus Chlf. durch Methylalkohol gefällt; gehen beim Stehen in eine chromgelbe, amorphe M. über; F. 218,5° unter Rotfärbung; sl. in Chlf. und Eg., swl. in A., Ä., Aceton, Bzl., unl. in W. und PAe.; die gelbe Lag. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von W. farblos.

1-p-Tolyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3)\text{---NO}_2$. B. aus p-Tolylhydrazin in essigsaurer Lag. durch eine konz. wss. Lag. des Isonitrosoketons unter Kühlung. — Smaragdgrüne Nadelchen aus Essigsäure, F. 109,5°; all. außer in PAe. und in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. — *3,5-Dimethyl-1-tolyl-4-[2,4,6-trinitrobenzalamino]-pyrazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{N}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. B. aus der dem Nitrosopyrazol und 2,4,6-Trinitrotoluol in Aceton durch einige Tropfen NaOH. — Orange-

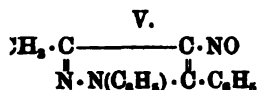
farbene Nadelchen aus Toluol, F. 235°; nur in sd. Bzl. u. Toluol l.; die gelbe Leg. in konz. H_2SO_4 entfärbt sich beim Erwärmen oder auf Zusatz von W. Es wird beim Kochen mit verd. HNO_3 oder 40%ig. H_2SO_4 nicht gespalten.

Beim Erwärmen einer konz. wss. Leg. des Isonitrosoketons mit salzsauerm Semicarbasid und Na-Acetat entsteht neben reichlichen Mengen von Semicarbasen des Isonitrosoketons das 1-Carbaminyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol (III), das von ersterem durch seine Löslichkeit in sd. Bzl. getrennt wird. — Das Nitrosopyrazol krystallisiert aus Bzl. in grünen Nadeln mit bläulichem Reflex; schm. bei 130° unter Braunfärbung und Schäumen; l. in A., Aceton, Chlf., Eg., unl. in Ä. u. PAe.; l. in viel sd. W. mit blauer Farbe; gibt mit Alkalien rote Salze. — 3,5-Dimethyl-1-carbaminyl-4[α -cyano-4-nitrobensalamino]-pyrazol, $C_{14}H_{15}O_2N_5$. Orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 227°; l. in w. Aceton, sonst unl.; die gelbe Leg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von W. farblos; es gibt mit Alkalien rote Salze. — Semicarbasen des 3-Isonitrosoacetylacetons, $CH_3 \cdot C(=N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(=O) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Lanzettartige, schmutziggelbe Nadeln aus Eg. durch W. gefällt, F. 192,5°; wl. in A., l. in w. Eg., sonst unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; bildet mit Alkalien gelbe Salze.

II. Kondensation von Nitrosopyrazolen aus Isonitrosobenzoyl-aceton. 3-Methyl-5-phenyl-4-nitrosopyrazol (IV). B. aus Hydrazinsulfat + Soda



oder aus Hydrazinhydrat in wss. Leg. durch das Isonitrosoketon. — Dunkelgrüne Nadeln aus verd. A., F. 153° (unter Zers.), ll. in A., Aceton, Eg., l. in Bzl., Ä., wl. in W., unl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe; gibt mit Alkalien rote Salze. — 3-Methyl-5-phenyl-4-[α -cyano-5-nitrobensalamino]-pyrazol, $C_{10}H_9N_5 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$. Hellrote, rhombische Tafeln aus Eg., krystallisieren mit 1 Mol. Essigsäure; F. 186°; l. in Aceton u. Eg., weniger l. in Essigäther, swl. in A., unl. in W., Ä., Chlf. PAe. und Bzl.; die rote Leg. in konz. H_2SO_4 entfärbt sich beim Erwärmen. Die Alkalisalze sind purpurfarben. — 3-Methyl-5-phenyl-4-[2,4-dinitrobensalamino]-pyrazol, $C_{10}H_9N_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_4(NO_2)_2$. Schräg abgeschnittene, gelbrote Säulen, krystallisieren mit 1 Mol. Essigsäure, färben sich bei 130° rot, schm. bei 240°; l. in Aceton u. Eg.; weniger l. in A., swl. in Ä., Chlf. und Bzl.; unl. in W. u. PAe.; l. in H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe; die Alkalisalze sind dunkelrot gefärbt. — 3-Methyl-1,5-diphenyl-4-nitrosopyrazol (V). B. aus Phenylhydrazin in Eg. durch das Nitrosoketon. — Hellgrüne, rhombische Tafeln aus Eg. durch Wasser gefällt; F. 137,5°; ll. außer in W. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — 1,5-Diphenyl-3-methyl-4-[α -cyano-4-nitrobensalamino]-pyrazol, $C_{16}H_{15}N_5 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$. Ziegelrote Nadeln oder sechseckige Prismen aus A., F. 156°; ll. in Aceton, Bzl., weniger l. in A., Ä., Eg., unl. in W. u. PAe.; die hellgelbe Leg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. — *Acetyverb. aus 1,5-Diphenyl-3-methyl-4-nitrosopyrazol* (VI). B. Durch Hinzufügen von einigen Tropfen NaOH zu der sd.

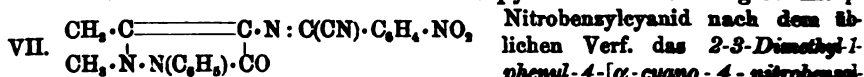


lkoh. Leg. des zuletzt beschriebenen Nitrosopyrazols. — Hellbraune Blättchen aus Chlf. durch A. gefällt; F. 211°; sil. in Chlf., l. in w. Bzl. und Eg., swl. in A. und Aceton, unl. in Ä., PAe. und W.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — 1-Methyl-1-p-bromphenyl-5-phenyl-4-nitrosopyrazol, $C_{16}H_{11}ON_2Br$. Hellgrüne, vierseitige Tafeln aus A., F. 130°; ll. in Eg., Chlf., Ä., Aceton, swl. in A., unl. in W.

Aceton, swl. in A., unl. in A., PAe. und W.; die gelbe Leg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt.

Beim Erwärmen von Isonitrosobenzoylaceton mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Leg. entsteht das p-Nitrophenylhydrason des 3-Isonitrosobenzoylaceton neben geringeren Mengen 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-phenyl-4-nitrosopyrazol; die beiden Verbb. lassen sich durch Eg. trennen. — Das in Eg. swl. Nitrosopyrazol, $C_{16}H_{11}O_5N_4$, krystallisiert in olivgrünen Rhomben vom F. 135°; ll. in Aceton, Bzl., weniger in A., unl. in Ä., PAe. u. W.; die rote Leg. in H_2SO_4 wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von W. farblos. — Das in sd. Eg. ll. Hydrason, $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$, krystallisiert aus Methylalkohol in dunkelgelben, sechsseitigen Säulen; F. 211° unter Zers.; in der Wärme l. in A., Methylalkohol, Aceton u. Eg., unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe. u. W.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — 1-Carbaminyl-3-methyl-5-phenyl-4-nitrosopyrazol, $C_{11}H_{10}O_5N_4$. B. aus Isonitrosobenzoylaceton in essigsaurer Leg. durch salzsaures Semicarbasid und Na-Acetat in W. — Grüne Nadeln aus Essigsäure, schm. bei 128° unter Zers.; in der Wärme ll. in A., Aceton u. Eg.; swl. in Ä., Bzl., fast unl. in W.; unl. in PAe., l. in H_2SO_4 mit rubinroter Farbe. — 3-Methyl-1-carbaminyl-5-phenyl-4-[α -cyano-4-nitrobenzylamino]-pyrazol, $C_{15}H_{11}O_5N_5$. Zinnoberrote Nadelchen aus A., F. 235°; zll. in Aceton und Eg., weniger in A. u. Chlf., swl. in Ä. u. Bzl., unl. in W. u. PAe.; die weinrote Leg. in H_2SO_4 wird durch W. entfärbt.

III. Kondensationen mit Nitrosoantipyrin. Diese Verb. gibt mit p-

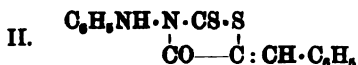


SCHMIDT.

Rudolf Andreasch, Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte. V. Mitteilung (Forta. von ANDREASCH, ZIPSER, Monatshefte f. Chemie 26. 1191; C. 1905. II. 1874; STUCHETZ, Monatshefte f. Chemie 26. 1209; C. 1905. II. 1675). Der Vf. stellte die vom Phenylhydrazin sich ableitende Rhodaninsäure u. Aldehydkondensationsprodd. dar; bei der Darst. entstand neben der γ -Phenylaminorhodaninsäure selbst der um 1 Mol. A. reichere Phenylthiocarbasinessigsäureäthylester. Weiter suchte Vf. durch Einw. von anderen Halogenfettsäuren auf Aryldithiocarbamate zu der Rhodaninsäure ähnlichen Ringssystemen zu gelangen; aus phenylthiocarbaminsaurem Ammonium u. Chloracessinsäureester mit A. entstand aber unter heftiger Rk. Phenylsenföl (etwa 80%, der Theorie), Kohlenoxysulfid u. NH_4Cl , nebenbei etwas Diphenylharnstoff; desgl. aus o- u. p-Tolyldithiocarbaminsaurem Ammonium o- u. p-Tolylsenföl nebst o-, resp. p-Ditolyharnstoff. — Schließlich wendet sich der Vf. gegen Eingriffe BARGELLINI in sein Arbeitsgebiet (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 35. 181; C. 1906. I. 1436. 1437).

Experiment. Teil: Phenylthiocarbasinessigsäureäthylester, $C_{11}H_{11}O_5N_2S_2$ — $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, bildet sich mit γ -Phenylaminorhodaninsäure aus phenylthiocarbaminsaurem Ammonium, A. und Chloressigester. Seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 108–109°, unl. in W., zll. in A., Ä. u. Eg., all. in k. Aceton, zwl. in sd. PAe., geht bei 110° oder beim Erhitzen mit Eg. und etwas Essigsäure

anhydrid in *ν*-Phenylaminorhodaninsäure über; $C_9H_8ON_2S_2$ (I), bernsteingelbe,



krystallinische Krusten, F. 125°, unl. in W., wl. in k. A., Eg. u. Ä., zll. in k. Aceton, fast unl. in sd. PAe. — *β-Benzyliden-ν-phenylaminorhodaninsäure*, $C_{16}H_{11}ON_2S_2$ (II.); aus *ν*-Phenylaminorhodaninsäure oder aus Phenylldithiocarbasinessigester, etwas mehr als 1 Mol. Benzaldehyd u. Eg. bei $\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen unter Rückfluß. Goldgelbe, wollige Nadelchen (aus A.). F. 195°, unl. in W., swl. in sd. A. u. Ä., l. in Eg. u. Aceton, fast unl. in k. PAe. — Desgl. entsteht aus Salicylaldehyd: *β-o-Oxybenzyliden-ν-phenylaminorhodaninsäure*, $C_{16}H_{11}O_2N_2S_2$; mkr. derbe, wetzsteinförmig zugespitzte Nadeln; dunkelbernsteingelbes, krystallinisches Pulver mit blauer Oberflächenfarbe, F. 170—173°, Löslichkeit wie bei der Benzylidenverb. — Aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd: *β-Dimethyl-p-aminobenzyliden-ν-phenylaminorhodaninsäure*, $C_{18}H_{17}ON_2S_2$. Zinnoberrote, mkr., dicke, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Weingeist), F. 219°; die Legg. in organ. Lösungsmitteln haben die Farbe des Kaliumdichromats. — Aus Furfurol: *β-Furfuryliden-ν-phenylaminorhodaninsäure*; bernsteingelbe Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe (aus A.), F. 168°, unl. in W., l. in warmen organ. Lösungsmitteln mit gelber Farbe, all. in k. Aceton (bestes Lösungsmittel für Rhodaninsäurederivate), fast unl. in PAe. — *Anisyliden-rhodaninsäure*, F. 230—242°. (Monatshefte f. Chemie 27. 1211—22. 31/12. [11/10.*] 1906.)

BLOCH.

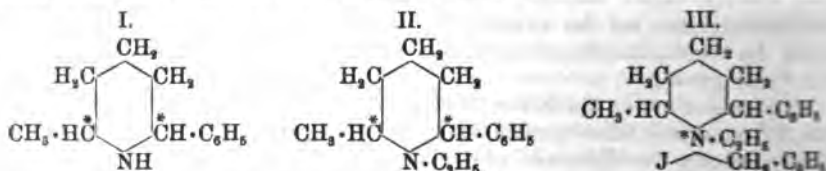
BLOCH.

Alois Wagner, Über substituierte Rhodaminsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte. VI. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref. u. ANDREASCH, ZIPSER, Monatshefte f. Chemie 14. 725.) Der Vf. prüfte, ob höher substituierte Rhodaminsäuren zur quantitativen Furfurolbest. geeignet sind. Diese Vermutung traf aber nicht zu, da die unten beschriebenen Rhodaminsäuren im reinen Zustand eine auffallend geringe Reaktionsfähigkeit in Bezug auf die Verb. mit Aldehyden zeigen; dagegen gelingt die Rk. immer mit den rohen Säuren, d. h. dem ersten Einwirkungsprod. des Chloressigesters auf das substituierte dithiocarbaminsaure Salz; auch die Löslichkeit der Furfurolkondensationsprodd. ist einer Verwendung zur Best. des Furfurols nicht günstig.

Experimenteller Teil: *ν - α -Naphthylrhodaninsäure*, $C_{11}H_9ONS_2$; entsteht mit symm. Di- α -naphthyledithioharnstoff aus α -naphthyledithiocarbaminsäurem Ammonium, Chloressigester u. A. Farblose, mkr., viereckige Blättchen mit häufig abgeschragten Ecken (aus A.), F. 167–168°, fast unl. in W., ll. in Aceton, Eg. u. Bal., wl. in A. 1. $\tilde{A}$., unl. in PAe. — *α -Naphthyledithiocarbaminsäurediäthylester*, $C_{18}H_{15}O_2NS_2$, $\Sigma_{10}H_7NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; weiße, häufig su Drusen vereinigte Nadeln (aus A.), F. 81°, ll. in A., Aceton, $\tilde{A}$ u. Eg., kondensiert sich mit Aldehyden zu Kondensationsprodd. der α -Naphthylrhodaninsäure. — *β -Benzyliden- ν - α -naphthylrhodaninsäure*, $C_{20}H_{15}ONS_2$; hellgelbe, lange Nadeln (aus h. A.), F. 159°, sll. in Aceton, Bal. u. Eg., wl. in A. u. $\tilde{A}$. — *ν - β -Naphthylrhodaninsäure*, $C_{11}H_9ONS_2$; entsteht mit symm. Di- β -naphthyledithioharnstoff u. β -Naphthyledithiocarbaminsäureester aus Chloressigester 1. β -naphthyledithiocarbaminsäurem Ammonium unter Eiskühlung; mkr., zugespitzte, häufig su Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 180–190°. — *β -Naphthyledithiocarbaminsäurediäthylester*, $C_{18}H_{15}O_2NS_2$; wetssteinförmige, weiße Nadeln (aus A.), F. 83°, Löslichkeit wie bei der α -Verb., gibt mit Aldehyden Kondensationsprodd. der β -Naphthylrhodaninsäure. — *β -Benzyliden- ν - β -naphthylrhodaninsäure*, $C_{20}H_{15}ONS_2$; gelbe, mkr., viereckige Blättchen (aus A.), F. 202°, zwl. — *β -Furfuryliden- ν - β -naphthylrhodaninsäure*, $C_{18}H_{11}O_2NS_2$; cadmiumgelbe, feine, su pinselförmigen Aggregaten erwachsene Nadeln (aus A.), F. 208°, sll. in Eg., Aceton u. Bal., l. in A. u. $\tilde{A}$.

ninsäure, $C_{10}H_{10}O_4NS_2$; schwefelgelbe, zum Teil fadenförmige Nadeln, F. 212—214°, zwl. in A., l. in Eg., Bzl., Aceton u. Ä. — **β -Purpuryliden- γ -äthoxyphenylrhod-**
ninsäure, $C_{10}H_{10}O_4NS_2$; chromgelbe, verzweigte Nadeln, F. 197°, Löslichkeit ähnlich der Bensylidenverb. (Monatshefte f. Chemie **27**. 1233—44. 31/12. [11/10.*] 1906.
Graz. Lab. von R. ANDREASCH.) BLOCH.

M. Scholtz und E. Wassermann, *Stereoisomerie bei Verbindungen mit fünfwertigem, asymmetrischem Stickstoffatom und asymmetrischem Kohlenstoffatom*. Aus früheren Unters. von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3627; 38. 595. 1899; C. 1904. II. 1509; 1905. I. 750. 1028. 1411), sowie von JONES (Proc. Cambridge Philos. Soc. 12. 466; C. 1904. II. 952) ist bekannt, daß bei der Neubildung eines asymm. N-Atoms in einer Verb., die ihre optische Aktivität einem asymm. C-Atom verdankt, dieselben Erscheinungen auftreten, wie bei der Neueinführung eines asymm. C-Atoms: es entstehen zwei durch Löslichkeit und F. verschiedene Verbb., die auch verschiedenes, aber nicht entgegengesetztes Drehungsvermögen aufweisen. — Als Erweiterung der älteren, mit Coniin u. Conhydrin ausgeführten Vers. haben Vff. nunmehr die durch *Athylierung* der beiden optisch-aktiven Formen des α -Methyl- α -phenylpiperidins (I.) erhältlichen tertiären Basen (II.) untersucht; da die sek. Base zwei, in der Formel mit * bezeichnete asymm. C-Atome aufweist, so existiert sie in zwei inaktiven Formen, von denen sich jede in zwei optische Antipoden spalten läßt (SCHOLTZ, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2842; C. 1900. II. 1117); traten hier dieselben Isomerieerscheinungen ein, wie beim Coniin, so mußte jede dieser optisch-aktiven Basen bei der Addition von Alkyljodiden (deren Alkyl jedoch nicht aus der C_2H_5 -Gruppe bestehen durfte, da in diesem Fall nicht 5 verschiedene Reste am N-Atom vorhanden wären) ihrerseits 2 stereoisomere Ammoniumjodide, z. B. III., liefern, und zwar mußten die aus der *d*-Base herstammenden

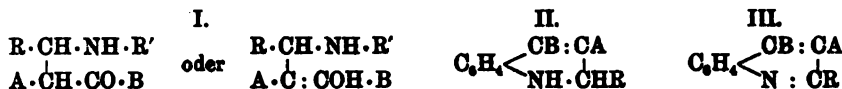


quartären Jodide die Spiegelbildformen der Salze aus der *l*-Base sein. Dies ist in der Tat der Fall.

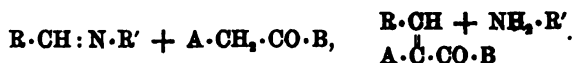
Von den früher beschriebenen beiden inaktiven Basen I. wurde für die neue Vers. als leichter in reinem Zustande erhältlich zunächst diejenige herangezogen, deren bei 215–216° schm. Chlorhydrat in Aceton schwerer l. ist als das bei 170 bis 171° fl. werdende Salz der Isobase. — Das bei 249–250° sd. Ausgangsmaterial wurde wie früher mit Weinsäure gespalten; hierbei schied sich das *d*-Tartrat der *l*-Base in wl. Krystallen ab; aus der Mutterlauge wurde die Base regeneriert und dann in das *l*-Tartrat der *d*-Base übergeführt. Das Drehungsvermögen der aus diesen Salzen in Freiheit gesetzten Amine war etwas höher als früher: -46.1° , bzw. $+45^\circ$; ersterer Wert ist als das $[\alpha]_D$ der ganz reinen Verb. anzusehen, da er sich durch wiederholtes Umlösen des Ditartrats nicht mehr steigern ließ. — Stereoisomere Piperidiniumsalze aus der *l*-Base. Das sek. Amin wurde mit Äthyljodid + KOH 2 Stunden im Sieden erhalten. Das hierbei neben etwas *N*-Diäthyl- α -methyl- α' -phenylpiperidiniumjodid entstandene *N*-Äthyl- α -methyl- α' -

phenylpiperidin (II.) noch schwach piperidinartig; $K_{p_{15}}$ 131°, $K_{p_{25}}$ 258°; D^{20}_D 0,9519; $[\alpha]_D = -64,5^\circ$, $[M]_D = -131^\circ$. — Wie bei allen bisher untersuchten Piperidin-derivaten ist auch hier das Drehungsvermögen der tertiären Base bedeutend größer als das der sekundären. — Beim Vermischen mit *Benzyljodid* lieferte das tertiäre Amin ein innerhalb einiger Tage krystallinisch erstarrendes Harz, das zwei durch F. und L.Älichkeit unterschiedene *N-Äthyl-N-benzyl-α-methyl-α'-phenylpiperidiniumjodide* (III.) enthält. Als es mit einer Mischung aus 5 Tln. Chlf. + 1 Tl. Ä. in zur völligen Lag. unzureichender Menge behandelt wurde, hinterließ eine weiße Krystallmasse (α -Verb.), die, aus 9 Tln. W. + 1 Tl. Ä. umgel., bei 184° schm. Die in der Mutterlauge verbliebene isomere β -Verb. schm., aus Methylalkohol durch Ä., gefällt, bei 205°; sie war in erheblich geringerer Menge als die α -Verb. entstanden. In methylalkoh. Lag. war das $[\alpha]_D^{25}$ des α -Jodids = $-7,35^\circ$ u. das $[M]_D = -30,9^\circ$, das $[\alpha]_D^{25}$ des β -Jodids dagegen = $-11,03^\circ$ und das $[M]_D = -46,4^\circ$. — Stereoisomere Piperidiniumjodide aus der *d*-Base. Das rechtsdrehende *N-Äthyl-α-methyl-α'-phenylpiperidin* zeigte folgende Eigenschaften: K_p 257°, D^{20}_D 0,9517, $[\alpha]_D^{25} = +64,1^\circ$; von den stereoisomeren *Additionsprodd. mit Benzyljodid*, $C_{21}H_{29}N$ J, schm. die in Chlf. schwerer l. α -Verb. nach mehrfachem Umlösen aus W. bei 184°, während die aus der Chlf.-Mutterlauge durch Ä. gefällte β -Verb. nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den F. 205° zeigte. Für das $[\alpha]_D^{25}$ wurde in Methylalkohol +7,35° und +11,03° beobachtet — diese Werte sind, wie vorausszusehen war, genau so groß wie in der *l*-Reihe, besitzen aber das umgekehrte Vorzeichen; ebenso sind die FF. die gleichen wie dort. Auch aus der *d*-Base hatte sich die α -Verb. in reichlicherer Menge gebildet. — Als gleiche Quantitäten der *d*- und α -Verb. in Methylalkohol gel. wurden, schieden sich beim Verdunsten Krystalle der *inaktiven Verb.* ab, die zunächst unscharf, aber höher als die Komponenten schmelzen und nach mehrmaligem Umlösen aus W. den F. 202° besaßen; das analog gewonnene Prod. aus beiden β -Verbb. zeigte anfangs einen niedrigeren, ebenfalls unscharfen F., der sich aber beim Umkrystallisieren bis auf 205°, d. h. auf den F. des aktiven β -Jodids erhob. — Die gleiche Erscheinung ist von JONES (J. Chem. Soc. London 85. 223; C. 1904. I. 938) bereits bei anderem aktiven u. racemischen Verbb. mit asymm. N-Atom beobachtet worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 685 bis 690. 23/2. [5/2.] Greifswald. Pharm. Abteil. d. chem. Inst.) STELZNER.

L. J. Simon, *Über den Mechanismus der Synthese der Chinolinderivate*. Durch Austritt von 1 Mol. W. aus dem N-haltigen Mol. I, in dem R ein aromatisches Radikal bedeutet, entsteht ein Dihydrochinolinderivat (II.) und durch Austritt von



I aus letzterem schließlich das Chinolinderivat III. — Auf die Aldolisation: $2 \cdot CHO + CH_2 \cdot R' = R \cdot OHOH \cdot CH_2 \cdot R'$; $R \cdot CHO + NH_2 \cdot R' = R \cdot CHOH \cdot NH \cdot R'$ folgt sehr oft ein Austritt von 1 Mol. W., so daß schließlich die Körper $R \cdot CH : NH \cdot R'$, besw. $R \cdot OH : N \cdot R'$ resultieren. Angenommen, ein solches Mol. würde dem gleichen Mechanismus unterworfen, wie der Aldehyd, aus dem es hervorgegangen ist, so gelangte man zu den beiden folgenden Bildungsweisen des Moleküls I:



Die erstere Bildungsweise führt, wenn $R' = C_6H_5$, $R = C_nH_{2n+1}$, $A + CH_2 = C_nH_{2n+1}$, $B = H$ ist, zu den Synthesen von DÖRNER u. MILLER, durch Einw.

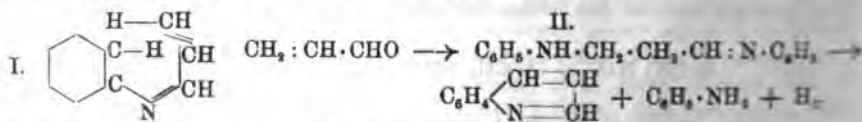
und Brenstraubensäure in alkoh. Lsg., wenn $R' = C_6H_5$, $R = C_6H_5$, A u. $B = COOC_2H_5$ ist, zu den Synthesen von SIMON und MAUGUIN aus Oxalessigester und Benzyliden- β -naphthylamin. — Die letztere Bildungsweise führt dagegen, wenn $R' = C_6H_5$, $R = H$ oder CH_3 , A u. $B = H$ ist, zu den SKRAUPschen Synthesen von Chinolin aus Acrolein, bzw. von Chinaldin aus Orotinaldehyd, wenn $R' = C_6H_5$, $R = CH_3$ oder H , $A = H$, $B = C_6H_5$ oder CH_3 ist, zu den Synthesen der substituierten γ -Chinoline von C. BEYER, wenn $R' = C_6H_5$, R u. $A = H$, $B = C_6H_5$ oder C_2H_5 ist, zu den kürzlich mitgeteilten Synthesen von BLAISE u. MAIRE.

Die Ringschließung der Grundsubstanz kann sich bisweilen in einer anderen Richtung, als zur B. von Chinolinderivaten vollziehen. Wenn $B = COOC_2H_5$ und $A = H$ oder $COOC_2H_5$ ist, so kann die Kondensation zwischen $COOC_2H_5$ u. NH unter Austritt von C_2H_5OH erfolgen, wobei nach SCHIFF u. BERTINI und SIMON u. CONDUCHÉ Ketopyrrolidonderivate entstehen.

Legt man das noch allgemeinere Molekül $RR_1C.NH.R'$ zugrunde, so kann man dessen Mitwirkung bei der Einw. der Amine auf Brenstraubensäure oder deren Ester, entweder allein oder in Ggw. von Oxalessigester, annehmen, wobei nach BÖTTINGER u. SIMON je nach den Umständen Chinolin- oder Ketopyrrolidonderivate entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 138–40. [21/1.*].) DÜSTERBERG.

E. E. Blaise u. M. Maire, *Über die acyclischen β -Chloräthyl- und Vinylketone. Methode sur Synthèse der 4-Alkylchinoline.* Die durch Einw. von aromatischen Aminen auf die acyclischen β -Chloräthylketone oder durch Anlagerung an die entsprechenden Vinylketone entstehenden β -Arylaminoketone gehen unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln nicht in substituierte Dihydrochinoline über, während die Ketone vom Typus $C_6H_5.NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3$ diesen Ringschluß sehr leicht vollziehen. Dagegen gelingt die Darst. der 4-Alkylchinoline sehr leicht durch Erhitzen der β -Chloräthylketone mit 2 Mol. Anilin in Ggw. von A. auf dem Wasserbade. Als wasserabspaltendes und ringschließendes Mittel wirkt hier lediglich das bei der Rk. entstehende Anilinchlorhydrat, denn das gleiche 4-Äthylchinolin bildet sich auch beim Erhitzen von β -Anilinoäthyläthylketon mit Anilinchlorhydrat. — Das auf diese Weise erhaltene 4-Äthylchinolin, Kp. 134°, liefert bei der Oxydation ausschließlich Cinchoninsäure, das 4-n. Propylchinolin sd. unter 16 mm Druck bei 159°. Das 4-Äthylchinolin von REHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2999) dürfte zum wenigsten kein reines Prod. gewesen sein.

Die Fixierung der aromatischen Amine durch die Doppelbindung der Vinylketone bietet noch in anderer Beziehung ein gewisses Interesse, insofern als sie dazu führt, dem Mechanismus der Skraupschen Chinolinsynthese eine von der bisher gültigen verschiedene Erklärung zu geben. Bei der Kondensation von Crotonaldehyd mit Anilin nach der SKRAUPschen Methode müßte 4-Methylchinolin gebildet werden, während tatsächlich 2-Methylchinolin entsteht. Es muß demnach der bisher gültige Mechanismus I. durch den folgenden II. ersetzt werden:



C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 93–95. [14/1.*].)

DÜSTERBERG.

E. Comanducci und L. Pescitelli, Über das Thiochinin und Thiocinchonin. Thiochinin, $(C_{19}H_{23}ON_2)_2S$. Darst.: Eine Lsg. von 5 g wasserfreiem Chinin in wasserfreiem Chlf. wurde 3—4 Stdn. mit einigen g P_2S_5 am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt (Ausbeute 3 g aus 5 g Chinin). (Aus A.) mikrokristallinisches, gelbliches Pulver von Zwiebelgeruch, bei 140—142° zusammensinternd und bei 150—152° völlig geschm., l. in A. und Chlf., swl. in Ä., l. in HNO_3 u. H_2SO_4 , mit blauer Fluorescenz; gibt mit Chlor- oder Bromwasser u. NH_3 die Tallochinirrk. dol.-Gew. gef. ebullioskopisch in Chlf. 622, ber. 646. Analog wurde aus Cinchonin durch P_2S_5 das Thiocinchonin, $(C_{19}H_{21}N_2)_2S$, erhalten (Ausbeute 0,65 g auf 1 g Cinchonin). Amorphes Pulver (aus A.) mit Knoblauchgeruch, bei 190—192° sich zers., unl. in W., fast unl. in Ä., l. in A. u. Chlf. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in Chlf. 548, ber. 586. (Gaz. chim. ital. 36. II. 781—86. 16/2.) ROTH-CSTHEN.

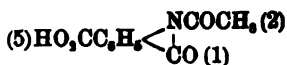
E. Léger, Über die Konstitution des Hordenins. (J. Pharm. Chim. [6] 25. 5. 1907. I. 483.) DÖSTERBEHN.

J. Formánek, Über die Zusammensetzung des Neublaus B und G. Durch spektroskopische Unters. wird nachgewiesen, daß Neublau B und G Gemische von Neublau E und dessen Kondensationsprod. mit Dimethyl-p-phenyldiamin (Dinethylaminophenylaminonaphthodimethylaminophenazoniumchlorid) sind. (Ztschrft. Farbenindustrie 6. 1—2. 1/1. Prag.) BLOCH.

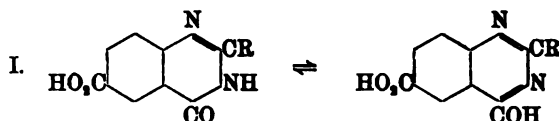
Marston Taylor Bogert, John David Wiggin und J. Edwin Sinclair, Untersuchungen über Chinazoline. 17. Mitteilung. Die Synthese von Chinazolin-carbonsäuren aus 4-Aminoisophthalsäure und aus Aminoterephthalsäure. (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1449; C. 1906. II. 1766.) Von Chinazolin-carbonsäuren ist bisher nur eine beschrieben worden, die NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1357; C. 96. II. 181) durch Oxydation von m-Methyl-o-uraminobenzol erhalten hat. Nach den bei den früheren Unters. angewandten Methoden haben Vff. verschiedene Alkylderivate der 6- u. 7-Carboxy-4-ketodihydrochinazoline aus 4-Aminoisophthalsäure und Aminoterephthalsäure dargestellt. Das Ausgangsmaterial bildete m- u. p-Xylidin. Diese wurden acetyliert, die Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert, die entstandenen Acetaminophthalsäuren durch Einw. von Essigsäureanhydrid in Acetantranilcarbonsäuren übergeführt und aus diesen durch Einw. der verschiedenen primären Amine die Chinazoline dargestellt. Die unalkylierten Chinazoline wurden durch Einw. von Formamid auf die NH_4 -Salze der unacetylierten Aminophthalsäuren dargestellt.

Experimentelles. Zur Trennung von m- u. p-Xylidin aus käuflichem m-Xylidin wurden die in den DRP. 39947 u. 87615 beschriebenen Methoden angewendet und mit der letzteren bedeutend bessere Resultate erhalten, als mit der ersteren.

I. Verss. mit m-Xylidin. *Acetantranil-5-carbonsäure* (s. nebenstehend), entsteht beim gelinden Kochen von Acetaminoisophthalsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Kleine, farblose Krystalle (aus Essigsäureanhydrid krystallisiert und mit CCl_4 ausgewaschen), F. 264°. — 4-Ketochinazolin-6-carbonsäure (4-Oxychinazolin-6-carbonsäure), $C_{12}H_8O_4N_2$ (I. R. = H). B. Aminoisophthalsäures NH_4 wird mit überschüssigem Formamid auf 150° erhitzt und als erkaltete Mischung mit HCl angesäuert. Kleine, schwach gelbliche Krystalle (aus W.), F. oberhalb 300° unter Zers., wl. in sd. W., unl. in Säuren oder indifferenten, organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkalien. — 2-Methyl-4-ketodihydrochinazolin-6-carbonsäure (2-Methyl-4-oxychinazolin-6-carbonsäure), $C_{13}H_{10}O_4N_2$ (I. R. = OH_2), wurde erhalten durch 10 Minuten langes Erhitzen von Acetantranil-5-carbonsäure



chinasolin-6-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_5N_2$ (aus Acetantranilcarbonsäure u. Methylamin), farbloses, mikrokristallinisches Pulver (aus W.), F. oberhalb 300° unter Zers., wl.

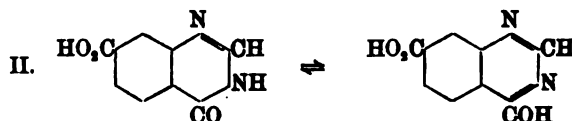


in h. W. oder A., unl. in Säuren, ll. in Alkali. — 2-Methyl-3-phenyl-4-ketodihydrochinasolin-6-carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_5N_2$ (aus Acetantranilcarbonsäure und Anilin), kleine, farblose Nadeln (aus verd. A.). — Verss., Chinasoline durch Schmelzen von Aminoisophthalsäure mit Harnstoff oder Thioharnstoff zu erhalten, verliefen negativ.

II. Verss. mit p-Xylidin. 2-Acetaminoterephthalsäure, $(2)CH_3CONHC_6H_4(CO_2H)_2(1,4)$, wurde in fast theoretischer Ausbeute durch Oxydation von Acet-p-xylidid erhalten. Federige Krystalle (aus W.), die sich bei ca. 256° dunkel färben und bei ca. 300° , ohne zu schmelzen, zers. Wurde durch H_2SO_4 in verd. alkoh. Lsg. zu Aminoterephthalsäure verseift. Dabei entstand neben dieser Säure eine andere in W. schwerer l. Verb. (perlmutterglänzende Säulen, F. 59°), die Vff. für einen Ester der Acetamino- oder Aminoterephthalsäure hielten und deshalb durch aufeinanderfolgende Einw. von Essigsäureanhydrid u. NH_3 in ein Chinasolinderivat umzuwandeln versuchten. Es wurde so eine in seidenglänzenden Nadeln kristallisierende Verb., F. 92° , erhalten, doch in so geringer Ausbeute, daß sie nicht näher

untersucht werden konnte. — Acetantranil-4-carbonsäure, $(4)HO_2CC_6H_4\begin{matrix} \nearrow NCOCH_3(2) \\ \searrow CO(1) \end{matrix}$,

entsteht beim Kochen von Acetaminoterephthalsäure mit einer größeren Menge Essigsäureanhydrid. Kleine, farblose Krystalle, die bei $250-260^\circ$ dunkel werden und oberhalb 300° unter Zers. schmelzen. — 4-Ketodihydrochinasolin-7-carbonsäure (4-Oxychinasolin-7-carbonsäure), $C_9H_8O_5N_2$ (II), aus Aminoterephthalsäure u. Formamid, mikrokristallinisches Pulver (aus W.), F. oberhalb 300° unter Zersetzung. —



2-Methyl-4-ketodihydrochinasolin-7-carbonsäure (2-Methyl-4-oxychinasolin-7-carbonsäure), $C_{10}H_8O_5N_2$. B. Acetantranil-4-carbonsäure wird mit überschüssigem NH_3 gekocht, das Kochen nach Zusatz von etwas verd. KOH noch kurze Zeit fortgesetzt und das Gemisch mit HCl angesäuert. F. oberhalb 300° unter Zersetzung. — 2,3-Dimethyl-4-ketodihydrochinasolin-7-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, kleine Prismen (aus W.), F. 298° unter Zers., l. in A. und sd. W. — 2-Methyl-3-phenyl-4-ketodihydrochinasolin-7-carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_5N_2$, kleine Krystalle (aus verd. A.), die sich oberhalb 300° zers., ohne zu schmelzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 82-87. Jan. 1907. [Nov. 1906.] Columbia. Univ. Organic Lab.)

ALEXANDER

Physiologische Chemie.

H. Castoro, Über das Vorkommen von Ammoniak in Keimpflanzen und über seine Bildung bei der Autolyse solcher Pflanzen. Zum quantitativen Nachweise des Ammoniaks diente das Verf. von BOSSHARD, das sich auf die Fällbarkeit des NH_3 durch Phosphorwolframsäure gründet, und das Verf. von LONGI, bei welchem das NH_3 durch Erhitzen der Extrakte mit Magnesia bei 40° im Vakuum und Auffangen in titrierter Säure bestimmt wird. Glutamin spaltet bei 40° mit Magnesia kein NH_3 ab, woraus sich ergibt, daß das LONGISCHE Verf. auch bei Ggw. von Glutamin unwendbar ist. Der Ammoniakgehalt wurde bei Keimpflanzen sehr gering gefunden und betrug in maximo 0,131 g pro 100 g Pflanzentrockensubstanz. Die Autolyse von Keimpflanzen ist dagegen mit einer beträchtlichen B. von Ammoniak verbunden. Vf. ist der Ansicht, daß das bei der Autolyse der Keimpflanze sich bildende NH_3 nicht ein primäres, sondern ein sekundäres Prod. des Eiweißabbaues ist. Bemerkenswert ist der Umstand, daß NH_3 in der lebenden Keimpflanze sich nicht anhäuft, was darauf schließen läßt, daß im Stoffwechsel der Keimpflanze das NH_3 wahrscheinlich bei der synthetischen B. von Asparagin und Glutamin verbraucht wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 525—34. 19/2. [12/1.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechn.) BRAHM.

G. Kimpflin, Über die Gegenwart von Methanal (Formaldehyd) in den grünen Pflanzen. Zum Nachweis des Formaldehyds benutzte Vf. das Methyl-p-amino-m-kresol, welches mit Formaldehyd eine rote, mit Acetaldehyd eine grüne, mit Methyl-2-butanal-3 eine rötlichgelbe, mit Butanal-2 eine hellgelbe, mit Salicylaldehyd eine gelbe, mit Zimmtaldehyd eine orangegelbe, mit Furfural eine rötlichbraune, mit Benzaldehyd, Glucose, Lactose und Lävulose dagegen keine Färbung erzeugt. Die mit dem Reagens versetzten Glucose-, Lactose- und Lävuloselegg. färben sich inlessen mit der Zeit und unter dem Einfluß der Hitze, wie die wss. Lag. des Reagens selbst, braun. Die Arbeitsweise ist die folgende. Eine konz., mit überschüssigem Methyl-p-amino-m-kresol versetzte Natriumdisulfitlag. bringt man in eine ange, vertikale Röhre, die in eine fein angesogene, capillare Spitze endigt, und führt diese Spitze in das grüne Organ der Pflanze, im vorliegenden Falle in das Blatt einer Agave mexicana, ein. Die Pflanze bleibt einige Zeit im Sonnenlicht stehen. Wenn die Fl. in das Blatt eingedrungen ist, schneidet man den imprägnierten Teil desselben ab, legt ihn in absol. A. und betrachtet sodann einen Schnitt in einem Tropfen W. u. Mk. — Vf. beobachtete in einer großen Zahl der grünen Parenchymzellen die B. eines roten Nd. von der Farbe der Formaldehydrk.

Das Zustandekommen der Rk. läßt sich wie folgt erklären. Das Natriumdisulfit dringt in das Innere des Blattes ein und fixiert dort den Formaldehyd in dem Maße, wie er während der Chlorophyllassimilation entsteht. Der absol. A. macht diese Disulfitverb. durch Wasserentzug beständig. Unter dem Einfluß des W. zersetzt sich die Verb. alsdann, wobei der freiwerdende Formaldehyd mit dem Methyl-p-amino-m-kresol in Rk. tritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 148—50. 21/1°.) DÜSTERBEHN.

E. Schulze, Ist die bei Luftzutritt eintretende Dunkelfärbung des Rübensaftes durch einen Tyrosin- und Homogentisinsäuregehalt dieses Saftes bedingt? Vf. kommt auf Grund ausgedehnter Verss. zu dem Schluß, daß bei den von ihm untersuchten Rübensäften die Dunkelfärbung nicht auf einen Gehalt von Tyrosin oder Homogentisinsäure zurückzuführen sei. Diese negativen Resultate lassen noch die Möglichkeit offen,

von der Verbindung selbst, das in einem Molekül, der Resten des Systems ist, als der von ihm zur Prüfung benutzte, diese Aminosäure u. deren Umwandlungsprodd. an dem Dunkelwerden einen gewissen Anteil nehmen. Möglicherweise sei es nicht ein Saftbestandteil, sondern mehrere, welche die oben erwähnte Färbung verursachen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 508—24. 19/2. [12/1.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.)
BRAHM.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel und Isaak F. Harris, *Über die Proteine der Ricinusbohne mit spezieller Berücksichtigung des Ricins.* (Z. f. anal. Ch. 46. 213—22. März. — C. 1905. II. 1104.)
HAHN.

Em. Votoček und J. Kastner, *Über ein neues Rhamnosid aus Ipomoea turpethum.* Vf. untersuchten die der Familie der Convolvulaceen angehörige *Ipomoea turpethum*. Nach frühern Unters. enthält diese Droge ein in Ä. unl. Harz, das Turpethin, und ein in Ä. l. Harz unbekannter Natur. Vf. untersuchten das in Ä. l. Harz und nennen dasselbe Turpethin. Die in absol. Ä. l. glucosidartige Substanz der Turpethwurzel besteht aus dem in PAe. l. Glucosid, α -Turpethin und dem swl. β -Turpethin. Das α -Turpethin kann durch Barytwasser gelöst werden und liefert bei der Hydrolyse die nicht flüchtige fette Oxysäure $C_{18}H_{34}O_8$, die isomer bzw. identisch ist mit Jalapinsäure, Ipomeolsäure und Tampicolsäure, ferner eine flüchtige Fettsäure der C_8 -Reihe, wahrscheinlich eine der Valeriansäuren. Als Zucker wurde Rhamnose aufgefunden. Das β -Turpethin liefert bei der Hydrolyse eine nicht flüchtige höhere Fettsäure und die Zucker Rhodose und Glucose. Die flüchtige Fettsäure konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 307—16. Febr.)
BRAHM.

Hugo Mastbaum, *Über ein fettspaltendes Enzym in der Colanuß.* Die Colanuß enthält ein fettspaltendes Enzym, die *Colalipase*, die sich dadurch von den bisher beschriebenen Pflanzenlipasen unterscheidet, daß ihre Wrkg. durch verd. SS., wie schon durch W. allein, beträchtlich gehemmt oder vernichtet wird. Die lipolytische Wrkg. der Cola äußerte sich bei Olivenöl, Baumwollsamöl, Sesamöl, Erdnußöl, Mandelöl, Nußöl, Ricinusöl, Purgueiraöl u. Kakaobutter. Bei der Einw. der Cola auf Olivenöl zeigte sich a) daß die Fettspaltung der Colamenge, soweit sie geprüft wurde, annähernd direkt proportional ist; b) daß sie mit der Dauer der Digestion anfangs rasch zunimmt, nach einiger Zeit aber einen Gleichgewichtszustand erreicht; c) daß die Wrkg. um so schwächer ist, je saurer das Öl ursprünglich war; d) daß sie bis zu 50° mit der Temperatur beträchtlich wächst; e) daß sie durch 2-stünd. Erhitzen der Cola auf 104° vernichtet wird; f) daß die Wrkg. nicht zerstört wird durch die Anwesenheit von NaCl, KCl, KBr, BaCl₂, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, K₄Fe(CN)₆, MgSO₄, FeSO₄, NiSO₄, CoSO₄, MnSO₄, ZnSO₄, CaSO₄, Pb(NO₃)₂, Citronensäure, Weinsäure, Saccharose, Dextrose, Harnstoff u. Bzl., daß sie gehemmt wird durch KCN, CaCl₂, HgCl₂, HgCl, Na₂CO₃ (?), Bi(NO₃)₃, P₂O₅, As₂O₃, W., verd. SS., NaOH, A. u. Chlf., daß sie begünstigt wird durch Zusatz von Kaliumchromat, Salicylsäure, Ä. u. PAe. Ein in seiner Wrkg. ähnliches Enzym wie die Colalipase findet sich in geringer Menge im Mais, in eßbaren Kastanien und Muskatnuß, in etwas größerer im Hafer, in beträchtlicher Menge im schwarzen Pfeffer. Frei davon erwiesen sich Kaffee- und Kakaobohnen, Nüsse, Mandel, Weizen, Roggen, Gerste, Malz u. Bohnen. — In einem Nachtrag weist Vf. darauf hin, daß die Colalipase in vieler Hinsicht dem *Lipaseidin* von NICLOUX (vgl. dessen Schrift *Contributions*

l'etude de la saponification des corps gras) ähnelt, wenn auch die Wrkg. es letzteren Enzyms von einer ganz ungleich höheren Größenordnung ist. (Chem. lev. Fett- u. Hars-Ind. 14. 5—7. Jan. 31—34. Febr. und 44—46. März. Lissabon.)
BOTH-Öthen.

G. André, *Über die Zusammensetzung der aus den Stengeln und den Blättern ausgesogenen Pflansensäfte*. Im weiteren Verfolg der Unterr. über die Zus. der Pflansensäfte (vgl. S. 356) prüfte Vf. die Zus. und die Konzentration der bei verschiedenen Drucken (3 kg, 12,5 kg, 25 kg auf 1 qcm Oberfläche) aus den Stengeln und Blättern von *Topinambur*, *Phytolacca decandra* und der *Mohrrübe* gewonnenen Säfte. Die Befunde sind in Tabellen niedergelegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 44. 276—78. [4/2*])
RONA.

G. Köck, *Noch einmal die Iszleibsche Saatgutimprägung*. Im Anschluß an die Verss. KAMBERSKYs (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 33; C. 1906. II. 570) und eigene Verss. des Vf. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 151; C. 1906. . 1834) teilt derselbe mit, daß durch den Anbau im Boden die keimkraftschädigende Wrkg. der ISZLEIBschen Saatgutimprägung in manchen Fällen bedeutend herabgemindert wird. Bei Freilandkulturen ist eine schädigende Wrkg. nicht zu konstatieren. Fñr die Praxis ist die Methode nicht zu empfehlen, da kein nennenswerter Erfolg erzielt wird. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 10. 45—49. Febr.) BRAHM.

C. Delezenne, *Über den brüsken Charakter der Aktivierung des Pankreassaftes durch Calciumsalze*. Die Aktivierung des Pankreassaftes durch Calciumsalze (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 781. 914; C. 1906. I. 64. 146) erfolgt nach einer gewissen Zeit, dann aber immer plötzlich. Entfernt man die Ca-Salze nur wenige Minuten vor der genauen Zeit, bei welcher ihre Wrkg. stattfinden sollte, so wird diese ganz aufgehoben. Es besteht ein enger Parallelismus zwischen der Aktivierung des Pankreassaftes durch die Calciumsalze und der B. des Fibrinfermentes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 388—90. [18/2*])
RONA.

F. A. Bainbridge und A. P. Beddard, *Die Beziehung der Nieren zum Stoffwechsel*. Vorläufige Mitteilung. Entfernung von $\frac{1}{4}$ und mehr der ganzen Niere ist bei Katzen von Appetitverlust, Gewichtsabnahme und Tod in wenigen Tagen oder Wochen gefolgt. Vermehrte Ausscheidung von N ist keine konstante Erscheinung; nur bei Katzen, die 22% oder mehr ihres ursprünglichen Körpergewichtes verloren haben, findet sie statt. Die Nieren haben demnach keinen direkten Einfluß auf den N-Stoffwechsel, und die erhöhte N-Ausscheidung ist nur die Folge der Inanition. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 79. 75—83. 22/2. 22/11. 1906.) GUYS Hospital. GORDON Lab. and Physiolog. Lab.)
RONA.

Alfred Schittenhelm, *Bemerkungen über den Nucleinstoffwechsel*. Das Xanthin und Hypoxanthin sind als die natürlichen Zwischenglieder zwischen der Harnsäure und den Aminopurinen anzusehen. Ob sie aber nur ein Prod. des intermediären Stoffwechsels sind oder aber zu den Bausteinen des tierischen Organismus gehören, ist noch nicht sicher entschieden. Vf. hat eine ganze Reihe von Organen verarbeitet und gefunden, daß zwar neben den beiden Oxypurinen Adenin und Guanin vorhanden waren, daß aber bei weitem die Hauptmenge stets Guanin und Adenin ausmachen. Daher können nur diese beiden Aminopurine reguläre Bausteine des tierischen Organismus sein, während die Oxypurine bereits ein Prod. des fortschreitenden Stoffwechsels darstellen. Dieselben Verhältnisse findet man bei der Pflanze, den Bakterien u. Pilzen. Es gelingt z. B., mit Preßsaft von Keimlingen, wie Lupinen, eine Umwandlung von Guanin in Xanthin herbeizuführen, also genau

dasselbe, was auch mit Preßsaft aus tierischen Organen infolge des Gehaltes an desamidierendem Ferment erreicht werden kann.

Während eine synthetische B. der Harnsäure im Säugetierorganismus ausgeschlossen ist, kann man dies nicht von den Purinbasen behaupten. Sie entstehen auf diese Weise nicht unbeschränkt weiter, sondern nur in dem Maße, als sie als Baumaterial für die Nucleine benötigt werden und als Ersatz für die durch den Lebensprozeß aufgebrauchten Kernpurine. Es ist möglich, daß wenigstens ein Teil der Nahrungsnucleinsäure schon in der Darmwand bis zu niederen Stoffwechselprodd. abgebaut wird. Man nimmt an, daß der Ersatz des Zellnucleins einerseits durch die jeweils zugeführten Nahrungsnucleine statthalt, andererseits durch synthetische Vorgänge der volle Ersatz der im Stoffwechsel verbrauchten Zellnucleine zustande kommt. Der Zell-, resp. Nucleinstoffwechsel ist also ein permanenter und reger. Für die Purinkörper u. speziell für die Harnsäure kommt das Blut nur als Transportmittel in Frage, nicht aber als umsetzendes Organ. Man muß also die Stätte von im Stoffwechsel freiwerdenden Purinen in die festen Organe verlegen, die letztere dabei wieder eine verschiedene Rolle spielen.

Die gebildete Harnsäure wird zu einem beträchtlichen Teil sofort wieder zerstört; dasjenige Organ, dem die Ausscheidung der Blutharnsäure zukommt, nämlich die Niere, besitzt auch scheinbar das intensivste Harnsäureserstörungsvermögen. Es kann also bei einer Insuffizienz der Harnsäureserstörung, z. B. in der Leber oder in den Muskeln, wodurch ein vermehrtes Kreisen von Harnsäure im Blute veranlaßt sein könnte, trotzdem eine Vermehrung der Urinharnsäure fehlen, weil die Niere mit ihrer Fähigkeit, Harnsäure zu zerstören, einspringt. Jedenfalls darf niemals die Urinharnsäure ohne weiteres als Ausdruck der quantitativen Verhältnisse des Purinstoffwechsels innerhalb des Organismus genommen werden.

Die Angaben über die Ausföhrung der Harnsäure durch den Darm sind nicht zutreffend; Harnsäure kommt nur im embryonalen Darm vor (im Mekonium), vielleicht infolge beigemengten verschluckten Fruchtwassers. In den Faeces finden sich nur Purinbasen, die aber auch nicht aus dem Organismus in den Darm, wie z. B. das Eisen oder der Kalk, ausgeschieden werden, sondern Bestandteile der Sekrete darstellen, der abgeschilften Darmepithelien und vor allem der Bakterien. Das in den Faeces und Urin gefundene Basengemisch ist total anders zusammengesetzt. In den ersteren sind, genau wie in den Organen, die Hauptmenge der Basen Guanin und Adenin, im Urin dagegen fehlt das Guanin, und es finden sich wesentlich Xanthin und Hypoxanthin neben Adenin. Vf. föhrt die Analyse von Faeces zweier Leukämiekranker an, bei denen angeblich eine vermehrte Basenmenge die Regel sein soll. Er fand in einem Falle mit KRÜGER 1,7 g Guanin, 0,7 g Adenin, 0,17 g Xanthin und 0,14 g Hypoxanthin (in Faeces von 14 Tagen gesammelt). Harnsäure ließ sich nicht feststellen. (Arch. f. klin. Med. 89. 267—76. Berlin. II. Med. Klin. d. K. Charité.)

PROSKAUER.

C. Fleig, *Umwandlungen im Organismus und Ausscheidung von Ameisensäure und Formiaten*. Bei Einführung von Formiaten in den Organismus wird der Urin alkal. und reicher an Carbonaten. Die Vermehrung der Carbonate ist stärker und konstanter bei langsamer und progressiver Einverleibung der Formiate, als wenn sie massenhaft in das Blut injiziert werden. — Bei intravenöser Injektion werden ca. 64%, bei Einführung per os ca. 56% der zugeführten Formiate mit dem Urin eliminiert. — Ein Gemisch von Blut u. frischen Organextrakten hat die Fähigkeit, bei Ggw. von Sauerstoff die Formiate zu zersetzen. Bei stomachaler Einführung wird ein Teil der Ameisensäure bereits im Verdauungstrakt durch die intestinalen Mikroben zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 386—88. [18/2*].) ROMA.

E. Louis Backman, *Die Wirkung der Milchsäure auf das isolierte und überlebende Säugetierherz*. Vf. verwendete zu seinen Verss. am Kaninchenherz das vollständig neutrale Natriumsalz der optisch inaktiven Gärungsmilchsäure. Als Perfusionssflüssigkeit diente die GÖTHLINSche Salzlsg., die aus 0,85% NaCl + 0,025% NaCl + 0,05% KCl + 0,3% NaHCO_3 + Aqua dest. besteht. Das Natriumlactat wurde in Konzentrationen von 0,5%, 0,25%, 0,1% u. 0,03%, angewandt. Sämtliche Konzentrationsgrade riefen eine schnell einsetzende, gewaltsame Verminderung der Schlaghöhe hervor. Bald trat eine allmähliche Zunahme ein. Beim Beginn des Verss. beobachtet man eine Erweiterung der Coronargefäße. Die 0,15 u. 0,25%ig. Konzentration verursachte eine allmählich eintretende, dauernde Vermehrung der Frequenz der Kontraktionen des Herzens. Vielleicht stehen diese Beobachtungen in näherer Beziehung zur Ermüdungsfrage. Die Milchsäure ist vielleicht eine der Ursachen der peripheren, muskulären Ermüdung. (Zentr.-Bl. f. Physiol. 20. 801 bis 802. 23/2. Upsala. Physiol. Inst. d. Akad.)
ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Octave Lecomte, *Die persischen Weine. Weine von Hamadan*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 248; C. 1906. II. 1515.) Analysiert wurden vier Rot- 1.—4.) und zwei Weißweine (5. u. 6.), letztere von goldgelber Farbe:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
D ¹⁵	0,9902	0,9898	0,9902	0,9904	0,9893	0,9895
A	16,2	16,5	16,4	15	14,8	14,4
Barometrischer Grad	4,2	—	—	4,4	3,3	3,5
Barometrisches Extrakt	22,77	—	—	20,80	18,30	17,70
Extrakt bei 100°	25,88	25,72	26,04	19,28	17,64	17,40
Ablenkung	0° 12'	0° 8'	0° 8'	0° 4'	0	0
Reduzierender Zucker, als $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	3,80	2,27	2,38	1,38	1,64	1,36
Sulfate, als K_2SO_4	0,41	0,39	0,43	0,56	0,18	0,21
Chloride, als NaCl	0,094	0,09	0,08	0,14	0,12	0,14
Weinstein	2,07	2,01	1,98	1,03	1,51	1,08
Gesamt-S., als H_2SO_4	3,97	3,82	3,84	3,23	3,38	3,43
Fixe S., als H_2SO_4	3,77	3,63	3,64	2,96	3,13	3,13
Flüchtige S., als H_2SO_4	0,20	0,19	0,20	0,27	0,25	0,30
Tannin	1,14	1,25	1,32	0,75	1,12	1,05
Gesamt-Asche	3,10	3,20	3,08	2,56	1,92	1,96
Lösliche Asche	2,66	2,72	2,59	1,92	1,48	1,60
Unlösliche Asche	0,44	0,48	0,49	0,64	0,44	0,36
Gesamt-der Asche, als K_2CO_3	2,07	1,96	1,85	1,46	1,02	0,73
Alkali-der 1 Asche	1,11	1,06	1,01	0,75	0,64	0,44
nität der unl. Asche	0,96	0,90	0,84	0,71	0,39	0,29
Reduziertes Extrakt	23,08	24,45	24,66	18,90	17,0	17,04
Alkohol: Extrakt	5,61	5,40	5,32	6,35	6,96	6,64
Alkohol + Säure	20,17	21,02	20,74	18,23	18,18	17,83

Für die Werte A.: Extrakt und A. + S. müßten bei persischen Weinen andere Grenzzahlen, als die in Frankreich gültigen aufgestellt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 539—42. 16/12. 1906. Teheran.)
DÜSTERBEHN.

G. Wulff, *Über Milchkonservierung auf physiologischer Grundlage*. Vf. kommt nach seinen Verss. zu dem Schluß, daß das H_2O_2 , zur Kuhmilch zugesetzt, nicht bloß baktericide Wrkgg. auf die in der Milch enthaltenen Keime ausübt, sondern auch physiologische, indem es gewisse Eiweißkörper der Milch, die durch Rütteln

beim Transport ihren lockergebundenen O verloren haben, in den ursprünglichen O-gesättigten Zustand überführt. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] 23. 299—306. Nov.-Des. [7/12.] 1905. St. Petersburg.) ROMA.

J. Eury, *Über festgemachte Milch (lait fixé)*. Hierunter versteht man homogenisierte, in eine völlig stabile Emulsion gebrachte Milch, bei der sich die Fettkügelchen nicht mehr zur Rahmabscheidung von der Fl. trennen können. Die Fixieren geschieht durch besondere Maschinen, z. B. System GAULIN, durch welche die Milch unter starkem Druck (250—300 kg) getrieben wird. U. Mk. zeigt fixierte Milch ganz gleichförmige Fettkügelchen von sehr kleinem Durchmesser, und hierdurch unterscheidet sich eben die fixierte von der gewöhnlichen Milch. Bei der Best. von Fett in der fixierten Milch nach GERBER muß man 10 Minuten zentrifugieren, da das Fett sich aus der so beständigen Emulsion nicht so schnell abscheidet wie bei gewöhnlicher Milch. Ferner muß man bei der Unters. derartiger fixierter Milch, statt abzumessen, die einzelnen Probenmengen abwägen. Dann zeigen sich nur ganz geringe, innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen liegende Unterschiede zwischen gewöhnlicher und fixierter Milch, so daß also die Fixierung die chemische Zus. der Milch nicht verändert. (Bull. des Sciences pharmacol. 13. 669—72. Des. 1906. Laiterie du château d'Angoulins.) ROTH-Osthen.

D. Ackermann u. Fr. Kutscher, *Über Krabbenextrakt. I.* In ähnlicher Weise wie früher KUTSCHER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 528 u. 11. 582; C. 1906. I. 152; II. 147) LIEBIGS Fleischextrakt in seine Einzelbestandteile zerlegt hatte, untersuchten Vff. den Krabbenextrakt des Handels. Die Lag. desselben in Wasser zeigte eine prachtvolle orangefarbene Färbung, welche konz. den rechten Teil des Spektrums anlöschte; in Ä. war der Farbstoff nicht l., durch HCl, HNO₃, H₂SO₄, oder NH₃ wurde es nicht verändert. Der in W. unl. Teil erwies sich fast vollständig als Tyrosin, in dem l. Teil konnten nach den früheren Methoden Tyrosin, Leucin, Arginin u. Lysin nachgewiesen werden, während das für Muskelfleisch aller höheren Tiere äußerst charakteristische Kreatin u. Kreatinin fehlten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 13. 180—84. 15/2. 1907. [30/12. 1906.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.)

DITTRICH.

O. v. Czadek, *Über Kaffeesurrogate*. Vff. empfiehlt neben der Begutachtung des Geschmackes hauptsächlich den Extraktgehalt, Zuckergehalt und die Färbekraft zu einer vergleichenden Wertbest. In einer Tabelle, die eine Ergänzung der in einer früheren Arbeit (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 6. 641; C. 1903. II. 769) mitgeteilten darstellt, in eine Anzahl solcher Surrogate aufgeführt. In Bezug auf Extraktausbeute u. Zuckergehalt ist Feigenkaffee an erster Stelle zu nennen, dann ein Gemenge von Feigen, Rüben und Cichorien und dann reine Cichorien. Malakaffee und Eichelkaffee haben einen bedeutend niedrigeren Extrakt- und Zuckergehalt. Vff. hält den Zusatz von Coffein oder coffeinhaltiger Extrakte für unnötig. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 10. 50—53. Februar.) BRAHM.

P. Buttenberg, *Weitere Untersuchungen von Himbeersäften und -sirupen*. In Fortsetzung seiner Unters. von Himbeersäften (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 9. 141; C. 1905. I. 773) erhielt er im Mittel von zwei selbsthergestellten Säften aus dem Jahre 1905 und von 10 Säften von 1906 folgende Zahlen; Extrakt direkt 4,13, 4,25 Gew.-%, Mineralstoffe 0,581, bzw. 0,547 Gew.-%, Alkalität (ccm n. Lange) 6,35, bzw. 6,2, Alkalitätszahl 6,35, bzw. 11,4, S. (ccm n. Lange für 100 kg) nur 1906: 26,6. Die Mittelsahlen von 101 Himbeersäften von 1905, welche von verschiedenen Forschern ermittelt waren, sind auf 100 g bezogen: Extrakt direkt 4,24; Mineralstoffe 0,485, Alkalität 5,65, Alkalitätszahl 11,6.

Für die untersuchten Himbeersäfte von 1900—1906 ergaben sich folgende Mittelwerte:

Jahrgang	Anzahl der Proben	Extrakt direkt	Mineralstoffe	Alkalität (ccm n. Lauge)	Alkalitätszahl
1900—1904	56	4,68 g	0,601 g	7,01	11,7
1905	101	4,24 „	0,485 „	5,65	11,6
1906	10	4,25 „	0,547 „	6,20	11,4

Die im Jahre 1905 heruntergegangenen Werte haben demnach 1906 eine Steigerung erfahren, ohne jedoch die Höhe von 1904 wieder erlangt zu haben.

In einem zur Unters. eingelieferten Himbeersaft wurden beträchtliche Mengen Zink gefunden, welches aus dem zur Verwendung gekommenen Zinkbehälter stammt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 722—25. 15/12. 1906. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.)

DITTRICH.

H. Hempel u. A. Friedrich, *Beiträge zur Kenntnis der 1906er Himbeersäfte*. Die Unters. einer Anzahl (9) von selbstergestellten Himbeersäften 1906er Ernte ergab im Mittel, besw. Höchst und Niedrigst D¹⁶. 1,0150, 1,0217, 1,0108, in 100 ccm Saft waren enthalten: A. 1,52, 2,18, 1,28 g, Extrakt indirekt 4,51, 5,74, 3,42 g, direkt 3,89, 4,87, 2,82 g, Asche 0,463, 0,589, 0,337 g. Alkalität der Asche 5,33, 6,90, 3,92 ccm n. S., Alkalitätszahl 11,55, 13,23, 9,34, Gesamtsäure 26,43, 32,4, 18,6 ccm n. S., Gesamtester 2,7, 4,0, 1,0 ccm n. S., flüchtige S. —, 5,56, 0,88 ccm n. S., P₂O₅ —, 0,047, 0,007 g, N-Substanz —, 0,456, 0,060 g. P₂O₅ und N-Gehalt sind infolge ihrer großen Schwankungen für die Beurteilung nicht von Wert; die große Verschiedenheit der Werte für direkt und indirekt ermittelte Extrakte bestätigt FARNSTEINERS Beobachtung, daß die direkte Extraktbest. unbrauchbare Zahlen liefert.

Zur Best. der vorhandenen *organischen Säuren*, namentlich der *Milch-, Apfel- und Citronensäure*, benutzten Vff. auf Grund der Arbeiten von KUNZ (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 674; C. 1901. II. 601) und MÖSLINGER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 1120; C. 1902. I. 231) folgenden Analysengang: In 100—200 ccm Saft destillierten sie die flüchtigen Säuren ab und bestimmten im Rückstand zunächst nach MÖSLINGER die Milchsäure, wobei besonders auf ein genügend weites Eindampfen zu achten ist, um nicht auch noch Bariumoxalat und -citrat durch A. in Leg. zu bekommen. Der in A. unl. Rückstand wird mit H₂S zers. und vorsichtig etwas eingedampft, wobei die Weinsäure zerstört wird; das Filtrat vom BaSO₄ wird im Perforationsapp. 18 Stunden mit Ä. extrahiert, der Rückstand der Ä.-Leg. mit W. aufgenommen und filtriert. Nach Neutralisation mit Ammoniak wird nochmals eingedampft und zu der ganz neutralen Leg. die 7—8fache Menge A. gegeben, um Ammoniumcitrat abzuscheiden. Nach Stehen über Nacht wird filtriert und im Filtrat durch Bleiacetat die Äpfelsäure gefällt; der mit A. gewaschene Nd. wird in PbSO₄ übergeführt. Das Ammoniumcitrat wird in W. gel., die Leg. mit NH₃ schwach alkal. gemacht und nach Zusatz von BaCl₂ durch A. Bariumcitrat gefällt; nach Auswaschen des Nd. mit A., Lösen desselben in HCl und Fällen der Leg. mit H₂SO₄ wird aus dem gewogenen BaSO₄ die Citronensäure berechnet; 1 BaSO₄ = 0,5485 Citronensäure. Nach den Unters. der Vff. scheint die Citronensäure nicht immer zu überwiegen, vielmehr ihr Gehalt recht wechselnd zu sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 725—29. 15/12. [Okt.] 1906. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

DITTRICH.

R. Thamm und A. Segin, *Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik 1906*. In Fortsetzung der LÜHRIGschen Arbeiten (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 8.

657 und 10. 714; C. 1905. I. 124 und 1906. I. 502) untersuchten Vff. eine Anzahl selbstgepreßter Säfte von I. Heidelbeeren (6 Analysen), II. Kirschen (9 Analysen), III. schwarze Johannisbeeren (10 Analysen), IV. rote Johannisbeeren (8 Analysen), V. Stachelbeeren (6 Analysen), VI. Himbeeren (7 Analysen), VII. Brombeeren (10 Analysen) und fanden in 100 ccm Saft:

		Extrakt		Freie Säure		Mineralstoffe. g	Alkalität der Mineralstoffe (ccm n. S.)	Alkohol. g	Alkalitätszahl	Spez. Drehung nach der Inversion	Spez. Gewicht des entgeisteten Saftes
		Indirekt. g	Direkt. g	ccm n. Lauge	Äpfelsäure. g						
I.	Mittel	5,98	5,78	20,65	1,36	0,294	3,21	2,45	10,9	-0,85°	1,02315
	Höchst	8,27	8,41	21,6	1,44	0,316	3,55	3,06	11,3	-1,96°	1,0320
	Niedrigst	4,26	4,06	19,7	1,31	0,272	2,92	1,60	10,5	-0,21°	1,0165
II.	Mittel	16,60	16,34	9,0	6,052	0,574	6,07	1,57	10,45	-1,25°	1,0640
	Höchst	21,38	21,00	17,5	1,170	0,688	7,02	2,66	10,7	-1,96°	1,0623
	Niedrigst	10,66	10,31	3,1	0,207	0,489	5,45	0,32	10,2	-0,53°	1,0412
III.	Mittel	7,48	6,61	56,47	3,78	0,669	8,25	2,55	12,3	+0,16°	1,02395
	Höchst	8,35	7,36	62,2	4,16	0,812	9,90	3,16	13,4	+0,76°	1,0323
	Niedrigst	6,71	5,88	48,75	3,27	0,560	7,00	1,93	11,2	±0°	1,0260
IV.	Mittel	4,885	4,261	37,3	2,496	0,509	6,24	2,04	12,3	+0,23°	1,0189
	Höchst	5,23	4,548	41,0	2,747	0,596	7,60	2,46	13,6	+0,55°	1,0203
	Niedrigst	4,43	3,886	34,3	2,298	0,386	5,25	1,60	9,9	±0°	1,0172
V.	Mittel	3,71	3,378	27,2	1,81	0,367	4,33	2,65	11,8	-0,12°	1,0144
	Höchst	3,82	3,600	30,5	2,04	0,380	4,70	3,23	12,4	-0,33°	1,0148
	Niedrigst	3,61	3,232	25,3	1,675	0,350	4,10	2,27	11,3	±0°	1,0140
VI.	Mittel	5,46	4,724	30,9	2,08	0,552	6,94	2,84	12,6	+0,13°	1,0211
	Höchst	6,82	6,044	37,2	2,49	0,624	8,50	3,69	13,6	+0,8°	1,0264
	Niedrigst	4,63	4,120	28,0	1,87	0,504	6,10	2,20	11,8	-0,7°	1,0179
VII.	Mittel	4,305	3,58	17,35	1,162	0,507	6,5	1,82	12,8	-0,08°	1,0167
	Höchst	4,94	4,148	25,0	1,675	0,580	7,2	2,01	14,0	-0,6°	1,0191
	Niedrigst	3,84	3,268	13,0	0,871	0,404	5,2	1,60	11,5	±0°	1,0149

Bei III. wurden teilweise die Kämme (Stiele) mitvergoren, ohne daß dadurch ein Einfluß auf die Zus. der Säfte zu bemerken war. Die Himbeersäfte (VI.) sind 1906 weit gehaltreicher, als im Vorjahre, und ihre Mittelwerte erreichen fast dieselbe Höhe wie 1904. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 12. 729 - 34. 15/12. [Okt.] 1906. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) DITTRICH.

H. Lührig, *Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik für 1906*. Vff. fand bei Unters. von 9 Säften aus schlesischen u. böhmischen Himbeeren im Mittel des entgeisteten Saftes D¹⁵. 1,0199; in 100 ccm Saft waren Extrakt: ber. 5,16 g, direkt gef. 4,63 g, freie S. ccm n. Lauge 29,7, Äpfelsäure 1,992 g, Mineralstoffe 0,4813 g, Alkalität der Mineralstoffe (ccm n. S.) 6,39, A. 2,32 g, Polarisation ±0, Alkalitätszahl 13,3, W.- und Trockensubstanz aus 100 g Beeren 9,51. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 12. 735. 15/12. 1906. Breslau.) DITTRICH.

A. Juckenack, G. Büttner und H. Franse, *Beiträge zur Kenntnis der 1906er Fruchtsäfte*. Die Unters. einer größeren Zahl selbstgepreßter Fruchtsäfte (a.) und

Sirupe (b.) [I. Himbeeren (21 Proben), II. Erdbeeren (5), III. Johannisbeeren (4), IV. Kirschen (3)] ergab folgende Mittelzahlen in 100 g:

	Spez. Gewicht		Alkohol. g	Extrakt		Invertzucker. g	Freie Säure		Mineralstoffe. g	Alkalität cem n. Lauge	P ₂ O ₅ g
	des Rohsaftes bei 15°	des entzuckerten Rohsaftes		Direkt. g	Indirekt. g		cem n. Lauge	Citronen- säure. g			

a) Säfte.

I.	1,0137	1,0183	2,28	3,945	4,601	0,483	24,03	1,54	0,5215	5,35	0,042
II.	1,0136	1,0178	1,57	3,59	4,52	1,041	20,36	1,30	0,4422	5,53	0,031
III.	1,0157	1,0196	2,07	4,24	4,97	0,275	32,4	2,07	0,5170	5,61	0,036
IV.	—	—	—	—	—	—	22,91	1,47	0,5288	5,49	0,064

b) Sirupe.

I.	1,3328	1,3413	0,87	—	68,46	66,74	8,11	0,52	0,2042	1,96	0,013
II.	1,3345	1,3408	0,54	—	68,37	67,77	5,46	0,35	0,1601	2,03	0,010
III.	1,3423	1,3439	0,90	—	68,87	67,08	13,5	0,86	0,1968	2,12	—
IV.	1,3504	1,3572	0,78	—	70,98	69,39	8,0	0,51	0,1851	1,93	0,025

In 100 cem Citronensaft (5 Proben) wurden im Mittel gefunden: freie Gesamtsäure (als wasserfreie Citronensäure) 6,572 g, flüchtige S. als Essigsäure 0,021 g, als Citronensäure 0,023 g, freie Citronensäure wasserfrei 6,54 g, Citronensäure als Ester vorhanden 0,060 g = 0,111 g Ester, Gesamtcitronensäure 6,628 g, Invertzucker 1,663 g, Mineralstoffe 0,3579 g, Alkalität 4,23 cem n. Lauge, P₂O₅ 0,0173 g, N 0,044 g, Glycerin 0,123 g, Extrakt nach dem Additionsverf. 9,248 g, Extraktrest a 1,035 g, b 0,534 g.

Als Anhang geben Vf. Analysen von Äpfelsäften und Dörräpfelauszügen, bei denen, besonders in den Auszügen, welche aus getrockneten Äpfeln namentlich ausländischer Herkunft, der hohe Schwefelsäuregehalt auffällt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 735—41. 15/12. 1906. Berlin. Staatl. Anstalt zur Unters. von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk.)

DITTRICH.

E. Baier und P. Hasse, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik für 1906*. Vf. teilen die Analysen einer Anzahl von Fruchtrohsäften mit, ohne jedoch bei den großen Schwankungen der erhaltenen Resultate Mittelwerte anzugeben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 741—42. 15/12. 1906. Berlin. Nahrungsmittelunters.-Amt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.)

DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ernst Sommerfeldt, *Anomale Ätsfiguren und ihre Erklärung durch die Strukturtheorie*. Außer den auf Inhomogenität im engeren Sinne, auf Schichtung oder auf Mischkrystallbildung beruhenden anomalen Ätsfiguren gibt es noch solche bei vollkommen homogenen Krystallen, die eine für dieselben abnorm niedrige Symmetrie zur Schau tragen. BECKENKAMP hat solche vom Aragonit und Baryt, BECKE vom Pyrit beschrieben. Vf. zeigt, daß sich derartige Gebilde aus der Strukturtheorie erklären lassen, indem beispielsweise die sechszählige Drehungsachse, welche der Nephelin makroskopisch erkennen läßt, nicht direkt eine sech-

säßliche Drehungsachse der Struktur eines Nephelinkrystals zu sein braucht, sondern auch eine sechssählige Schraubungsachse der Struktur sein kann. Macht man die letztere Annahme, so muß notwendigerweise allemal eine niedrigere Symmetrie resultieren. (Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1907. 111—16. 10/2. Tübingen.) HAZARD.

B. Brauns, *Lichtschein bei Granat, Zirkon und Sapphir*. Vf. beobachtete an geschliffenem, indischem Almandin einen eigentümlichen Lichtschein (vier größte Kreise, von denen je zwei sich unter 60° schneiden) und erkannte als Ursache nach den Kanten des Rhombendodekaeders orientierte, nadelförmige Einschlüsse (asbestförmig ausgebildeter Augit?). — Zirkon, grün, das Phänomen des Katzenauges zeigend, erwies sich reich an unbestimmbaren Einschlüssen, strichartig, meist parallel zur Hauptachse, aber auch tafelig. — Den Asterismus im Sapphir bewirken nach drei unter 60° sich schneidenden Richtungen orientierte Rutilnadelchen, auf die schon TSCHERMAK (TSCHERMAKs Mitt. I. 362) hinwies. (N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 13—20. 23/2. Kiel. Min. Inst. der Univ.) HAZARD.

G. Linck, *Orthoklas aus dem Dolomit von Campolongo*. In einem seiner Zus. nach normalen Stinkdolomit fanden sich Glimmer, Quarz, Eisenkies, Magneteisen, kohlige Partikel, Eisenhydroxyd, lokal auch Majonit und in eigentümlicher Ausbildung Orthoklas. Letzterer läßt nicht wie der Quarz und Glimmer Spuren von Kataklyse erkennen, ist durchaus xenomorph entwickelt, sieht also wie zerfranst, wie angefressen aus und ist durch Einschlüsse von Magneteisen u. kohligen Partikeln dunkelbraun bis fast schwarz gefärbt. Nach mehreren (übrigens schwer deutbaren) Analysen u. den physikalischen Eigenschaften ist an der Orthoklasnatur nicht zu zweifeln, so ungewöhnlich auch die Erscheinungsweise ist. (N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 21—31. 23/2. Jena.) HAZARD.

H. H. Thomas, *Ein Epidot von Inverness-shire*. Den Zweiglimmergneis durchquerte eine wesentlich aus Epidot, rotem Granat u. Quarz zusammengesetzte Ader, die auch Lagen von dunkelgrünem Aktinolith führt und bis 10 Fuß Mächtigkeit erreicht. Der Epidot (Analyse unten) bildet bis 6 Zoll lange und 2 Zoll dicke, mitunter zerbrochene und durch Quarz wieder verkittete Krystalle. Der Analyse entspricht die Formel $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{28} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{AlOH})_2(\text{SiO})_6$. Optische Eigenschaften siehe im Original.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe	D.
39,02	Sp.	28,64	6,81	0,34	Sp.	23,73	Sp.	1,76	100,30	3,37.

(Mineral. Magas. 14. 109—14; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 31—32. 23/2. Ref. BUSZ.) HAZARD.

A. Steuer, *Über ein Asphaltvorkommen bei Mettenheim in Rheinhessen*. Asphalt-haltige Mergel und Kalke der Corbicularschichten grenzen diese gegen die Cerithien-schichten ab und sind insgesamt 18 m mächtig. Der Asphalt bildet mitunter mehrere Zentimeter starke Lagen und war bis jetzt aus jüngeren als Cyrenen-schichten in Rheinhessen nicht bekannt. Chemisch liegt wirklicher Asphalt, ähnlich dem von Trinidad vor, wenn auch mit 5—6% weniger C, höherem S-Gehalt und etwas niedrigerem F. D. schwankte zwischen 1,1639 u. 1,3039, die chemische Zus. auf mineralstofffreie Substanz umgerechnet ergab C. 65,65—69,45, H 8,51—8,83, S 7,89—8,10, O + N (Diff.) 13,71—17,58. (Notisblatt d. Vereins f. Erdkunde u. d. großh. geol. Landesanstalt zu Darmstadt [4] 26. 35—48; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 83—84. 23/2. Ref. WIEGERS.) HAZARD.

H. Höfer, Asphaltgestein von der Insel Bahrein im persischen Golf. Die 1902 entdeckte Lagerstätte ergab chemisch folgendes: Feuchtigkeit 0,59, flüchtige Bestandteile 17,47, C (fest) 5,30, Asche 76,63. — Die Menge des Bitumens beträgt a) l. in Aceton (Petrolen) 10,47, b) l. in Chlf. (Asphalten) 7,20. — Die Asche hatte folgende Zus.: 66,24 SiO_2 , 9,54 Al_2O_3 , 2,31 Fe_2O_3 , 2,22 MgO , 15,78 CaO , 2,20 Na_2O , 1,65 K_2O . Mit gepulvertem Kalkspat oder Kalkstein gemischt, liefert dieser Asphalt ein vorzügliches Material für Straßenbelag. (Bull. of the Imp. Inst. 1. 116 bis 118; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 85—86. 23/2. Ref. BUSZ.) HAZARD.

H. Höfer, Zusammensetzung und Eigenschaften des Erdpechs vom Ijebu-Distrikt, Lagos. Das Erdpech ist ziemlich weich. F. 65°. Zus.: Petrolen (l. in Aceton) 39,13, Asphalten (l. in Chlf.) 19,67, nicht bituminöse organische Substanz und geb. H_2O 6,75, Aschenrückstand 32,83, Feuchtigkeit 1,62. — Die Asche hatte folgende Zus.: 89,49 SiO_2 , 7,39 Al_2O_3 , 1,50 Fe_2O_3 , 1,08 CaO , 0,22 MgO . Die Verunreinigungen sinken in der geschmolzenen M. nach mehreren Tagen vollständig zu Boden. (Bull. of the Imp. Inst. 3. 39—40; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 87. 23/2. Ref. BUSZ.) HAZARD.

G. Constanzo und C. Negro, Über die Radioaktivität des Regens. (Forts. von Physikalische Ztschr. 7. 359; C. 1906. I. 1846.) Ebenso wie Schnee ist auch Regen in frisch gefallenem Zustande stets radioaktiv, u. diese Radioaktivität verschwindet nach etwa 2 Stdn. fast vollständig. In den Gewitterniederschlägen ist die Aktivität merklich stärker. (Physikalische Ztschr. 7. 921—24. 15/12. [22/10.] 1906. Bologna. St. Ludwigsgymnasium.) SACKUR.

Gino Abati, Über den Gehalt des heiligen Wassers von Sciacca (Sicilien) an Lithium. (Gas. chim. ital. 36. II. 855—60. — C. 1906. II. 814.) ROTH-Cöthen.

K. Kurz, Über den scheinbaren Unterschied der Leitfähigkeit der Atmosphäre bei positiver und negativer Ladung des Blattelektrometers. Ein im Freien ausgespannter Draht übersieht sich auch ohne angelegte negative Spannung mit einem Nd. von radioaktiven Substanzen, der bei elektromotorischen Messungen stören muß. Bei negativer Ladung des Zerstreungskörpers des Elektrometers addiert sich also die Ionisierung der umgebenden Luft durch den radioaktiven Nd. zu der Wrkg. der positiven Ionen der Luft, bei positiver Ladung des Zerstreungskörpers hingegen nicht. In der Tat sind bei fast allen Messungen mit negativ geladenem Elektrometer größere Spannungsabnahmen beobachtet, als bei positiv geladenem Instrument. Vf. setzt auf den negativ geladenen Zerstreungskörper eine dünne Al-Hülle auf und weist den auf ihr gebildeten radioaktiven Nd. nach. Bei dem GERDIENschen App. sind die Anteile der positiven und negativen Ionen an der spezifischen Leitfähigkeit der Atmosphäre gleich. Will man hintereinander mit positiver u. negativer Ladung arbeiten, so muß man mehrere auswechselbare Zerstreungskörper benutzen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 459—67. 30/10. 1906; Physikal. Ztschr. 7. 771—75. 1/11. [19/9.*] 1906. Stuttgart-Gießen.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Trovato Castorina, Über die Radioaktivität der Gesteine des Ätna. Die vulkanischen Prodd. des Ätna sind im allgemeinen radioaktiv. Die Aktivität ist bei den Laven am geringsten, sie ist größer in Tuffen, am stärksten in den Pflansen-erden. Durch Erhitzen, Einweichen in W. und Behandeln mit HCl kann sie in den letzteren vorübergehend stark vermindert werden, doch stellt sich der ursprüngliche Wert nach 1—2 Wochen von selbst wieder ein. (Boll. Accad. Gioenia di sc. nat. Catania 86; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 11. 23/2. Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Comanducci u. L. Pescitelli, *Chemische Analyse der Asche, die in Neapel in der Nacht vom 2. Oktober 1904 gefallen ist*. Die Arbeit enthält die qualitative und quantitative Analyse der in Neapel am 2. Oktober 1904 gefallenen Asche, doch muß bezüglich ihrer Zus. auf das Original und das folgende Referat verwiesen werden. (Gas. chim. ital. 38. II. 794—97. 16/2.) ROTH-Cöthen.

E. Comanducci und M. Arena, *Chemische Analyse der Asche, die in Neapel in der Nacht vom 4. bis 5. April 1906 gefallen ist*. (Gas. chim. ital. 38. II. 797 bis 812. — C. 1906. II. 1215.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

M. Gary, *Apparate zur Bestimmung der Abbindeseit von Zement*. Vf. beschreibt die bekannten App., die zur selbsttätigen Aufzeichnung der Abbindeseit des Zementes in Vorschlag gebracht wurden oder in Anwendung sind, u. bringt eine Zusammenstellung von Vergleichsvers., die mit 3 App. (VICAT, AMSLER-LAFFON und GOODMAN) ausgeführt wurden. In einer weiteren Tabelle hat er seine Vers., „die Abbindeseit mit der Wärmeerzeugung während des Abbindens in Zusammenhang zu bringen“, niedergelegt. (Mitteilungen a. d. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 24. 225—35. Dez. 1906. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) GEITZ.

von Mostitz und Jänkendorf, *Schwefelbestimmungsapparat*. (Z. f. anal. Ch. 46. 157—158. Febr. — C. 1906. II. 702.) HAHN.

Aimé Barraud, *Bestimmung des Schwefels in Eisen, Gußwaren und Stahl*. In der Praxis sind hauptsächlich folgende Methoden in Gebrauch: 1. Zers. mit HCl, Absorption der entwickelten Gase in Bromsalzsäure (JOHNSTON) oder in ammoniakal. H_2O_2 (CLASSEN und BAUER), dann Wägung des S als $BaSO_4$. — 2. Zers. mit HCl, Absorption in einer $AgNO_3$ -Lsg., Wägung oder Titrierung des erhaltenen Schwefelsilbers (BOUSSINGAULT). — 3. Zers. mit HCl, Absorption in einem Gemisch von Zink- und Cadmiumacetat, Wägung des S als Schwefelkupfer (SCHULTZ-

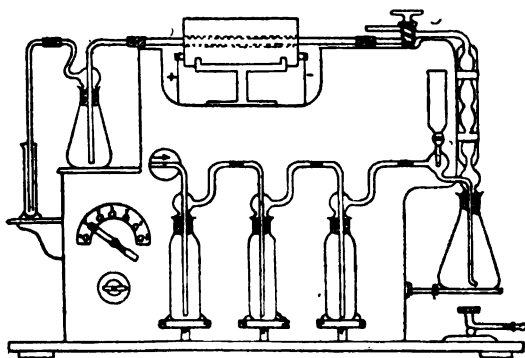


Fig. 32.

FRANKE), u. 4. Zers. mit $H_2SO_4 + HCl$, Absorption in Zinkacetat, Titrierung des Schwefelsinks mit Jod u. Natriumhyposulfit (CAMPREDON). — Bei all diesen Verff. muß man die entwickelten Gase vor der Absorption stark erhitzen, da (vgl. PHILIPS, Industries and Iron, 1896) ein Teil des S sich als Methylsulfid entwickelt u. der Oxydation entgehen kann, aber leicht durch Erhitzen sich in H_2S überführen läßt. Die Methode von CAMPREDON, bei der die Gase gemeinsam mit H und CO_2 ein auf Rotglut erhitztes Rohr passieren, wird daher in den Laboratorien meist bevorzugt. Vf. empfiehlt den in der Figur 32 abgebildeten App. In einem

Bei all diesen Verff. muß man die entwickelten Gase vor der Absorption stark erhitzen, da (vgl. PHILIPS, Industries and Iron, 1896) ein Teil des S sich als Methylsulfid entwickelt u. der Oxydation entgehen kann, aber leicht durch Erhitzen sich in H_2S überführen läßt.

500 ccm-Erlenmeyerkolben mit ALLIHN'schem Kühler befindet sich die betreffende Substanz, der Kühler steht in Verb. mit einem Dreiwegehahn, an den sich ein 40 cm langes, emailliertes Porzellanrohr anschließt, das sich in einem elektrischen Ofen befindet, der mit einem Rheostaten verbunden ist. Das Rohr führt dann zu einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben und einem Glassylinder, um so einen Gegendruck hervorzurufen und ein Entweichen von Gas zu vermeiden. Das Entwicklungsgefäß steht noch mit 3 Waschflaschen in Verb., durch die H_2S -freier H u. CO_2 zugeführt werden. Der ganze App. befindet sich auf einem Gestell (90×60 cm); auswechselbar sind nur die Zersetzungs- und Absorptionskolben, um so mehrere Bestst. hintereinander ausführen zu können. Zur Best. selbst wird das Porzellanrohr zur Rotglut erhitzt, ein schwacher CO_2 -Strom durchgeleitet, der Zersetzungskolben angeschlossen, der Dreiwegehahn in Verb. mit der Atmosphäre gestellt, die Gasströme zur Verreibung der Luft aus dem Zersetzungskolben durchgeleitet und dieser dann mit dem glühenden Rohr verbunden. In diesem Augenblick läßt man die S . aus dem Trichter zu und erwärmt bis zur vollständigen Auflösung. Der ganze App. ist sehr handlich, auch können mehrere App. gleichzeitig in Gang gesetzt werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 429—31. 16/12. 1906. Lab. der Acéries d'Imphy.) ROTH-Cöthen.

FRANK EXNER, *Über Spektralanalyse*. Vf. bespricht zusammenfassend die bisherigen Erfolge derselben. (LIEBIGS Ann. 351. 12—23. [LIEBIG-Festschrift.] 22/2. 1907. [25/4. 1906].) GROSCHUPF.

F. Foerster, *Nochmals Elektroanalyse der Metalle* (vgl. S. 62 u. 585). Des Vfs. Absicht in der früheren Arbeit, die Anwendbarkeit seiner Überlegungen auf einfache Fälle, die sich in der Elektroanalyse mit Sulfatlsgg. boten, zu zeigen, ist von A. FISCHER nicht erkannt worden. Dieser hat irrigerweise erwartet, daß Vf. allerei mögliche Fälle der Elektroanalyse in den Kreis seiner Betrachtungen hat ziehen wollen. Vf. weist noch auf andere Mißverständnisse hin und darauf, daß die Belehrung über den Wert von Komplexverbb. bei der Elektroanalyse von seiten FISCHERS für ihn nicht nötig gewesen sei, da er diesem Umstand nicht verkannt hätte. (Z. f. angew. Ch. 20. 312—13. 22/2. [29/1.]) MEUSSER.

F. W. Richardson, *Die Herstellung von Normalschwefelsäure*. (Vgl. NORTH, BLAKEY, J. Soc. Chem. Ind. 24. 395; C. 1905. II. 353.) 5 ccm einer verd. H_2SO_4 von bekannter D. werden mittels Pipette in eine gewogene Platinschale gebracht, schnell gewogen und mit einer filtrierten, gesättigten Lsg. von $Ba(OH)_2$ genau neutralisiert, wobei man Phenolphthalein als Indicator benutzt. Nach einem Vorvers. läßt sich der Zusatz der $Ba(OH)_2$ -Lsg. leicht auf 0,025 ccm genau regulieren. Die neutralisierte Lsg. wird auf dem Wasserbade eingedampft; das hierbei zurückbleibende $BaSO_4$ wird geglüht u. gewogen. In der Säure enthaltene, nichtflüchtige Substanzen erhöhen den gefundenen Wert; da aber die gewöhnlich verwendete Säure nicht mehr als 0,008% Rückstand enthält, so ist der hieraus resultierende Fehler nicht groß. Der Vorteil des Verf. liegt in der Schnelligkeit der Ausführung, da nur zwei einfache Wägungen vorzunehmen sind, und in der Genauigkeit der Resultate, die nur durch eine zu große Menge der Barytlsg. in Frage gestellt wird. — Die Benutzung des ZEISS'schen Eintauchrefraktometers ist zu empfehlen, wenn gleich die Best. der D. einer Säure genauere Werte ergibt (vgl. WAGNER, RINCK, SCHULTZE, S. 189). (J. Soc. Chem. Ind. 26. 78. 15/2. 1907. [3/12.* 1906.]) FRANZ.

Eugen Dussier, *Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen*. Vf. hat den von SCHULTE (Stahl u. Eisen 26. 985; C. 1906. II. 976) vorgeschlagenen App. ver-

bessert und die Methode dadurch wesentlich vereinfacht. Der geschützte App. ist im Original abgebildet und von C. GERHARDT in Bonn zu beziehen. 5 g Roheisen werden in dem $\frac{1}{4}$ l fassendem Zersetzungsgefäß in 50 ccm HCl (D. 1,19) unter Erwärmen gelöst und der H_2S in einer Vorlage, die 40 ccm ammoniakal. Cd-Lsg. [25 g $Cd(C_2H_3O_2)_2 + 400$ ccm $H_2O + 600$ ccm NH_3] enthält, zurückgehalten. Ist alles Fe gelöst, so leitet man noch einige Zeit CO_2 durch den App. Der Inhalt der Vorlage wird hierauf zum Verjagen des überschüssigen NH_3 und der KW-stoffe 1–2 Min. gekocht, mit Essigsäure angesäuert, abermals aufgeköcht und nach dem Erkalten mit 25 ccm Jodlag. versetzt. Ist das CdS vollständig zers., so fügt man 75 ccm HCl [300 ccm HCl (D. = 1,12) und 850 ccm H_2O] zu der Lsg. u. mißt den Überschuß des J mit $Na_2S_2O_3$. Die Maßflüssigkeiten sind so hergestellt, daß 1 ccm derselben 1 mg S entspricht. (Stahl u. Eisen 27. 142–43. 23/1. Dommeldingen.)

GETTZ.

M. Dennstedt und F. Hassler, *Schwefelbestimmung im Pyrit*. Replik gegenüber Lunge: Z. f. angew. Ch. 19. 1854; C. 1906. II. 1872. (Z. f. angew. Ch. 20. 108. 18/1. 1907. [22/11. 1906].)

BLOCH.

E. Chablay, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in den organischen Verbindungen mit Hilfe der Metallammoniumverbindungen*. Wird irgendein halogenhaltiger, organischer Körper mit Natrium- oder Kaliumammonium behandelt, so tritt das gesamte Halogen mit dem Alkalimetall unter B. von Alkalichlorid, -bromid oder -jodid in Rk., worauf es durch $AgNO_3$ auf volumetrischem Wege bestimmt werden kann. Man verfährt, wenn es sich um fl. oder in NH_3 l. feste Körper handelt, wie folgt. Eine abgewogene Menge der Substanz (0,1–0,5 g) bringt man in ein Reagensrohr, kühlt dasselbe in fester CO_2 und Aceton ab, verflüssigt in demselben 5–6 ccm NH_3 und erwärmt die Substanz, wenn dieselbe fest geworden ist, durch die Handwärme so weit wieder, daß das NH_3 gerade zu sd. beginnt. In den meisten Fällen löst sich die Substanz bei dieser Temperatur in dem fl. NH_3 auf. Jetzt trägt man wiederholt, eventuell unter Kühlung, kleine Stüchchen metallischen Natriums ein, bis die blaue Farbe des Natriumammoniums nicht mehr verschwindet, läßt das überschüssige NH_3 entweichen, zerstört den Natriumüberschuß durch einen feuchten Luftstrom, nimmt den Rückstand in W. auf, filtriert nötigenfalls, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und titriert nach VOLHARD. Ist der zu analysierende Körper in fl. NH_3 unl., so löst man ihn in 2–3 ccm Ä., Bzl. oder Toluol und läßt die Lsg. sehr langsam in die Natriumammoniumlag. eintropfen. Falls die zu titrierende Fl. zu dunkel gefärbt ist, dampft man sie ein, erhitzt den Rückstand auf eine Dunkelrotglut nicht übersteigende Temperatur, bis die organische Substanz zerstört ist, und nimmt die M. wieder in W. auf. — Auf diese Weise lassen sich pro Tag leicht 5–6 Bestat. ausführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 203–5. [28/1*].)

DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Über die Ursachen, welche die Bestimmung des Fluors in den Mineralwässern beeinflussen*. (Vgl. S. 753.) Eine Abscheidung der im Mineralwasser enthaltenen SiO_2 durch Abrauchen mit HCl ist unausführbar, weil bei dieser Operation Verluste an Fluor entstehen. Aus diesem Grunde ist bei sehr kieselsäurereichen Mineralwässern auch das vom Vf. vorgeschlagene Verf. in der Weise abzuändern, daß man 1 l des betreffenden W. unter Zusatz von 2,5 g $NaHCO_3$ auf 800 ccm eindampft, filtriert, das klare Filtrat $\frac{1}{4}$ Stunde mit Ammoniumcarbonat kocht, die SiO_2 abfiltriert und das alkal. Filtrat wie l. c. angegeben, nacheinander mit Kaliumacetat, $BaCl_2$ u. HCl behandelt. Nach dieser abgeänderten Methode fand Vf. in den Quellen von Mont-Dore und Madeleine, welche vorher als fluorfrei erklärt worden waren, 0,004–0,005‰ Fluor. In den gewöhnlichen Fällen liefert das

itere, raschere und einfachere Verf. jedoch gleichgute Resultate. Der Einfluß der CO_2 auf den Fluorgehalt eines W., bezw. auf die Best. des Fluorgehaltes ergibt sich daraus, daß Calciumfluorid in mit CO_2 gesättigtem W. l. ist und beim Veragen der CO_2 auskristallisiert. — Die Alkalinität eines Mineralwassers scheint zum Fluorgehalt desselben in direkter Beziehung zu stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 201—3. [28/1*].) DÜSTERBEHN.

Wilson H. Low, *Bestimmung von Antimon und Zinn in Babbitt- und Letternmetall oder anderen Legierungen.* (Anwendbar auch in allen Fällen, wo Antimon u. Zinn als Sulfide erhalten werden.) Vf. bespricht zunächst die für die Best. von Antimon und Zinn bisher angegebenen Methoden u. empfiehlt sodann die folgende Methode, die dadurch ausgezeichnet ist, daß Sb und Sn in demselben Anteil der Legierung direkt titrimetrisch bestimmt werden, ohne daß in den meisten Fällen die anderen Bestandteile der Legierung abgeschieden zu werden brauchen. Sollen nur Sb u. Sn bestimmt werden, so werden 0,5—1 g der fein zerriebenen Legierung durch HNO_3 , durch H_2SO_4 oder durch ein Gemisch von H_2SO_4 u. K_2SO_4 aufgeschlossen. Wenn möglich, wird nur H_2SO_4 verwendet. Ist mit HNO_3 aufgeschlossen worden, so wird nach dem Aufschluß die HNO_3 durch Kochen mit H_2SO_4 verdrängt, etwas Weinsäure u. K_2SO_4 zugefügt und die Schmelze erhitzt, bis aller C oxydiert ist. Sb u. Sn bleiben dann in dem für die Titration geeigneten Zustande zurück. Für die Titrationen werden $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 - u. $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. benutzt. Die Legg. werden in der folgenden Weise eingestellt: 0,1202 g fein gepulvertes (C.P.) Antimon = 0,3234 g Brechweinstein) u. 0,1190 g Sn werden in einem 450 ccm-Erlenmeyerkolben aus Jenesser Glas mit 10 ccm konz. u. von Chlorverb. freier H_2SO_4 versetzt und das Gemisch erhitzt, bis die Metalle gelöst und aller abgeschiedener S ausgehoben ist. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm W. u. 10 ccm konz. HCl zugeetzt und durch Erhitzen gelöst. Bei der angewandten Menge Sb ist ein Zusatz von Weinsäure unnötig, dagegen müssen bei Anwesenheit größerer Mengen einige g Weinsäure zugefügt werden, deren Ggw. die Titrationen nicht beeinträchtigt. Die abgekühlte Leg. wird weiter mit 110 ccm W. u. 25—30 ccm konz. HCl verflüht u. mit der KMnO_4 -Leg. titriert, bis Rosafärbung eintritt. Der Endpunkt ist scharf, doch bleibt die Färbung nicht lange bestehen, weil viel HCl zugegen ist. Der angewandten Menge Sb sollen 20 ccm KMnO_4 -Leg. entsprechen. Die titrierte Leg., die Antimon u. Zinnchlorid (bei Verwendung von Legierungen neben anderen Substanzen) enthält, wird in einen 500 ccm Rundkolben gebracht, der Erlenmeyerkolben mit 50 ccm konz. HCl ausgespült und die Spülflüssigkeit mit der Hauptlag. vereinigt. $\frac{1}{5}$ vom Volumen der Leg. soll aus konz. HCl bestehen. Dann wird 1 g fein gepulvertes Sb zugefügt und 15 Minuten lang auf dem Dampfbade unter seitweiligem Schütteln erwärmt. Der Kolben wird dann mit einem mit Gaszuleitungsröhren versehenen Kork verschlossen u. mit einem CO_2 -Entwickler in Verbindung gebracht. Darauf wird der Inhalt des Kolbens auf bloßer, nur die Seiten des Kolbens berührender Flamme zum Sieden erhitzt u. gleichzeitig ein rascher Strom von CO_2 durchgeleitet. 2—3 Minuten lang wird im Sieden erhalten u. dann schnell durch Einstellen des Kolbens in k. W. gekühlt. Dabei wird ständig CO_2 durchgeleitet, u. zwar in so starkem Strome, daß keine Luft in den Kolben eintreten kann. Nach dem Abkühlen wird der Kork etwas gelockert, 5 ccm guter Stärkelsg. zugeetzt, die Einleitungsröhren vorsichtig herausgezogen u. mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. titriert, wobei die Spitze der Bürette möglichst tief in den Hals des Kolbens reichen muß. Da das während der Titration aufgeführte Sb die Wahrnehmung einer geringen Blaufärbung erschwert, wird titriert, bis der letzte Tropfen eine starke Blaufärbung hervorruft, und von der gefundenen Zahl 0,05 ccm in Abzug gebracht. Der angewandten Menge Sn sollen 20 ccm der Jodlag. entsprechen.

In gleicher Weise wie bei der Einstellung der Legg. wird bei der Best. von Sb u. Sn in Legierungen verfahren. Die Ggw. von Pb u. Cu beeinträchtigt die Titrationen nicht. Bei Ggw. von Fe muß mit HNO_3 aufgeschlossen u. weiter in der oben angegebenen Weise verfahren werden. Sind Sb und Sn als Sulfide von anderen Metallen getrennt und in Alkalisulfid aufgenommen worden, so hängt die weitere Verarbeitung davon ab, ob die Legierung mit Königswasser, HNO_3 oder H_2SO_4 aufgeschlossen worden ist. Im ersten Falle müssen die aus der Sulfidleg. durch H_2SO_4 wieder abgeschiedenen Sulfide mit Ammoniumacetat enthaltendem W. ausgewaschen werden, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachweisbar ist. Die ausgewaschenen Sulfide werden mit dem Filter im Erlenmeyerkolben mit 3–4 g K_2SO_4 u. 10–20 ccm konz. H_2SO_4 gekocht, bis alle organische Substanz zerstört ist u. Sb u. Sn in die Sulfate übergeführt sind. Es sollen nicht mehr als 10 ccm H_2SO_4 zurückbleiben. Dann wird weiter in der beschriebenen Weise verfahren.

Die angegebene Methode gibt befriedigendere Resultate, als die bekannten gravimetrischen Methoden zur Best. von Sb u. Sn u. erfordert wenig Zeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 66–74. Jan. South Omaha, Neb., Cudahy Pkg. Co.)

ALEXANDER.

J. Rothe und F. W. Hinrichsen, *Über die Analyse von Calciumcarbid nach Finkener*. Das von FINKENER herrührende Verf. besteht in folgendem: Das Carbid wird in einem Eisenmörser unter möglichstem Luftabschluß zerkleinert u. in einer Siebtrommel mit 3 Sieben von verschiedener Maschenweite gesiebt. Man erhält so 4 Korngrößen, aus denen nach einer im Original beschriebenen Berechnung die Durchschnittsprobe hergestellt wird. Das Carbid wird hierauf in einem eigenen App. (s. Original) mit W. zers. und Druck sowie Raum des gebildeten C_2H_2 mit Hilfe eines Manometers gemessen. Vf. erläutern an einem Beispiel die Berechnung einer Analyse. Das Verf. besitzt neben dem Vorzug der einfachen Ausführbarkeit eine weit größere Genauigkeit (Fehler etwa 0,5%), als die bisher üblichen Methoden, deren Fehlergrenze 4% beträgt. (Vergl. Chem.-Ztg. 30. 607.) (Mitteilungen a. d. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 24. 301–8. Dez. 1906. Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt. Abt. 5.)

GERTZ.

Hannack, *Chrombestimmung in Specialchromstahl*. Bei Stählen mit mehr als 2% Cr löst man 2 g, bei solchen mit weniger als 2% Cr 3–5 g in verd. HCl (1:1), filtriert und wäscht das Ungelöste gut mit h., HCl-haltigem W. aus. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Porzellantiegel mit 3 g NaO , gemischt und vorsichtig erhitzt. Das Erhitzen ist langsam bis zur vollständigen Sinterung der M. zu steigern. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in k. W. gel., die Leg. filtriert, und das Filtrat zur Zerstörung des überschüssigen NaO , einige Zeit gekocht. Hierauf fügt man zu der Leg. eine abgemessene Menge einer bekannten FeSO_4 -Leg. u. mißt den Überschuß derselben mit KMnO_4 . (Stahl u. Eisen 27. 143. 23/1.)

GERTZ.

Alexander Müller, *Zur Bestimmung des Eisens in Eisensensen nach der Reinhardt'schen Methode*. Vf. hat Verss. angestellt, in einem Verf. zur Titerstellung und Titration alle Fehlerquellen der REINHARDT-ZIMMERMANN'schen Methode (vgl. KINDER, S. 665, sowie Chem.-Ztg. 30. 631; C. 1906. II. 820. 1086) nach Möglichkeit zu eliminieren. Er verwendet zur Einstellung der KMnO_4 -Leg. einen Walddraht, dessen Eisenwirkungswert zu 99,91% bestimmt wurde (der Draht ist in Stücken von 100 g mit Analyse durch C. GERHARDT in Bonn erhältlich). 0,6 g des Drahtes werden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben (mit Schutzrichter) in 25 ccm HCl (D. 1,12) unter Erwärmen gelöst. Nach dem Oxydieren mit KClO_3 , fügt man etwa 20 ccm verd. H_2SO_4 (1:1) zu der Leg. und erhitzt weitere zwei

Stunden auf 90°. Nach einigem Erkalten werden 50 ccm HCl (1 : 3) eingegeben, abermals erhitzt und so lange SnCl_2 hinzugefügt, bis vollständige Reduktion eingetreten ist. Der Überschuß des SnCl_2 wird mit HgCl_2 entfernt. Ein zu großer SnCl_2 -Überschuß ist zu vermeiden, und die vollständige Fällung desselben mit HgCl_2 abzuwarten, da sonst bei der Titration Fehler eintreten, wie Vers. mit SnCl_2 , HgCl_2 u. KMnO_4 gezeigt haben. Vf. schlägt vor, sich an eine Titrationsart zu gewöhnen, die dann immer beizubehalten ist. Die Titration ist beendet, wenn ein Tropfen KMnO_4 eine schwache, wenige Augenblicke anhaltende Rosafärbung erzeugt. Die Ersttitration gestaltet sich in folgender Weise: Die lufttrockene, fein zerriebene Probe wird durch mehrstdg. Digerieren in 50 ccm HCl (D. 1,19) bei 90—95° gelöst. (Vf. behandelt alle Erze 24 Stdn. lang mit der angegebenen HCl-Menge auf dem Sandbade.) Oxydation, Abrauchen mit H_2SO_4 etc. werden genau so ausgeführt wie bei der Titerstellung. Enthalten die Erze organische Körper, so glüht man sie am besten nach dem Abwägen einige Zeit im Porzellantiegel. Erze, deren Rückstand auch nach 24-stdg. Behandeln mit HCl noch Fe enthält, werden mit Na_2CO_3 aufgeschlossen, in die salzsäure Lsg. der Schmelze H_2S eingeleitet, ein Nd. abfiltriert und ausgewaschen. Das Filter wird verascht, mit HCl und etwas KClO_4 gekocht und in die erhaltene Lsg. nochmals H_2S eingeleitet. Das Filtrat hiervon kommt zum Hauptfiltrat. Nach dem Verjagen des H_2S und Oxydation mit KClO_4 bringt man die erkaltete Fl. auf ein bestimmtes Volumen und verwendet abgemessene Proben zur weiteren, oben angeführten Behandlung. (Stahl u. Eisen. 26. 1477—84. 15/12. 1906. Rotterdam.) GETZ.

A. Reinsch, *Mennige*. Verschiedene Proben Mennige erwiesen sich als stark mit Schwerspat verfälscht. Die Best. des unl. Rückstandes nach dem Deutschen Arzneibuche III durch HNO_3 und Zucker gab andere Werte als bei Best. desselben nach dem Arzneibuch IV. Ausgabe durch HNO_3 und Oxalsäure, und es zeigte sich, daß der nach der letzteren Methode erhaltene Rückstand fast ganz aus oxalsaurem Blei bestand, je weniger Superoxyd in der Mennige enthalten war, desto mehr oxalsaures Blei wurde gefunden; infolgedessen darf nur die HNO_3 -Zucker-methode angewendet werden. Bei der Ausführung der *Superoxydbest.* nach TOFF empfiehlt Vf. zur Erhaltung einer Lsg. folgende Vorschrift: 2,5 g Mennige werden mit einer Lsg. von 6 g KJ in 100 ccm W. übergossen, 25 ccm 33%ige Essigsäure und 60 g Na-Acetat hinzugesetzt und die Lsg. durch Zusatz von W. auf 500 ccm gebracht. In der ganzen, bzw. einem aliquoten Teile der Fl. wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. (Bericht des Chem. Unters.-Amtes zu Altona für 1906. Sep. v. Vf. Febr. 1907.) DITTRICH.

G. v. Knorre, *Über die Wolframbestimmung im Wolframstahl*. Vf. hat das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 783; C. 1905. I. 901) beschriebene Verf. weiter durchgebildet. Die abgewogene Menge Stahl wird jetzt bei Luftabschluß in verd. HCl unter Erwärmen gelöst. Unbekümmert um ungel. Anteile bindet man nach dem Erkalten der Lsg. die freie HCl durch Na_2CO_3 , fügt etwa 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (oder Alkalisulfatlsg.) und 40—60 ccm *Bensidinlsg.* hinzu. Nach einigem Stehen filtriert man den das W (als Metall und Bensidinwolframat) enthaltenden Nd. ab, wäscht ihn mit verd. Bensidinlsg. aus und verascht ihn durch Glühen im Platintiegel. Das so erhaltene rohe, eisenhaltige WO_3 wird durch Schmelzen mit Na_2CO_3 aufgeschlossen, die Schmelze mit w. W. ausgelaugt, das Eisenoxyd abfiltriert und das Filtrat mit so viel HCl versetzt, bis Methylorange gerade saure Rk. anzeigt. Nach Zusatz von etwa 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 wird die Wolframsäure mit Bensidinlsg. gefällt, abfiltriert, mit verd. Bensidinlsg. ausgewaschen und durch Glühen in reines, wägbares WO_3 übergeführt. Beleganalysen sprechen für die Brauchbarkeit der

Methode. Ein P-Gehalt des Stahls ist ohne merklichen Einfluß auf das Resultat. (Stahl u. Eisen 26. 1489—93. 15/12. 1906.)
GERTZ.

Thiery, *Anwendung von Phthalophenon in Form von Reagenspapier zum Nachweis von Cyanwasserstoffsäure*. (Vgl. WEEKUIZEN, Pharmaceutisch Weekblad 42. 271; C. 1905. I. 1191.) Zur Herst. des Reagenspapiers trinkt man Filtrierpapier mit einer 0,5%ig. Kupfersulfatlsg., trocknet und zerschneidet es in Streifen. Andererseits bereitet man eine alkal. Phthalophenonlsg., indem man 0,5 g Phenolphthalein in 30 ccm absol. A. löst, die Lsg. mit so viel dest. W. versetzt, bis sie schwach getrübt erscheint, darauf in der Fl. 20 g NaOH auflöst, die Lsg. durch Aluminiumpulver entfärbt, mit abgekochtem k. W. auf ca. 150 ccm auffüllt und filtriert. Diese Phthalophenonlsg. ist unbegrenzt haltbar; im Bedarfsfalle betupft man einen Streifen des Kupfersulfatpapiers mit einigen Tropfen dieser Lsg. Der auf der B. von Phenolphthalein beruhende Farbenumschlag in Rosa ist weit empfindlicher, als derjenige des Pikratpapiers. — Ammoniumpersulfat, Na_2O_2 , Hypochlorite und Perchlorate rufen die gleiche Färbung hervor, doch verblaßt dieselbe hier sehr bald und verschwindet bereits im Laufe einiger Stunden wieder, während sie in Ggw. von HCN noch nach 24 Stunden beständig ist. (J. Pharm. Chim. [6] 25. 51—53. 16/1.)
DÜSTERBEHN.

Mario Malacarne, *Beitrag zum Nachweis der empyreumatischen Substanzen im Essig*. Zum Nachweis von Kresolen und Homologen im Essig sind außer der organoleptischen Prüfung die Methode von FLÜCKIGER (Grünfärbung mit FeCl_3), die Probe mit Bromwasser (unl. Nd. der Bromphenole), Prüfung auf Furfurol, Probe mit KMnO_4 , sowie mit Nitrazol C (Azonitrobenzolchlorid von CASSELLA) vorgeschlagen worden. Von diesen Proben kommen nach Vf. nur die beiden letztgenannten ernstlich in Betracht. Bei 100 ccm echtem Weinessig sind mit der KMnO_4 -Probe (vgl. Die Chem. Ind. 1881. 447), um eine wenigstens 5 Minuten haltbare Rosafärbung hervorzubringen, nicht mehr als 1 ccm einer 1%ig. KMnO_4 -Lsg. erforderlich, bei Alkoholessig höchstens 2 ccm. Sehr kleine Mengen empyreumatischer Substanzen genügen schon, um die KMnO_4 -Menge bedeutend zu erhöhen. Die Nitrazolrk. — phenolhaltige Fll. geben mit Nitrazollsg. und Alkali eine mehr oder weniger rote Färbung (vgl. CAMILLA, Ann. del Lab. chim. centrale delle Gabelle 4. 462) — ist bei künstlichem und Alkoholessig ebenso empfindlich wie die KMnO_4 -Probe, versagt beim Weinessig, weil dieser eine flüchtige Substanz enthält, die in alkal. Lsg. mit Nitrazol eine olivgrüne Färbung gibt, wodurch der charakteristische Farbenumschlag verdeckt wird. (Giorn. Farm. Chim. 56. 49—53. 15/2. [Januar.] Turin. Chem. Lab. Hygien. Inst.)
ROTH-Cöthen.

A. Brissemoret und R. Gombes, *Über eine Reaktion der Oxychinone*. Die Oxybenzo-, Oxynaphtho- u. Oxyanthrachinone besitzen gleichartige pharmakodynamische Eigenschaften. Zur raschen Identifizierung dieser Verbb. in den Pflanzen kann die Einw. von Nickelacetat mit Vorteil verwendet werden. Zu diesem Zweck maceriert man 10 g des betreffenden Pflanzenteils 24 Stunden mit 50 ccm absol. Ä., dampft die äth. Lsg. ein, nimmt den Rückstand in 10 ccm 90%ig. A. wieder auf und versetzt die Lsg. mit 5 ccm einer 5%igen Nickelacetatlsg. In Ggw. eines Oxybenzochinons (*Pereson*, *Embeliasäure*) entsteht eine blaue Färbung und Fällung. In Ggw. eines Oxynaphthochinons (*Juglon*, *Chinon von Drosera intermedia* u. *rotundifolia*) eine violette Färbung, in Ggw. eines Oxyanthrachinons (*Chrysophanol*, *Emodin*) eine rosarote Färbung. Verdampft man die Reaktionsfl. auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in 10 ccm verd. HCl (1:500) wieder auf, schüttelt die Fl., ohne sie zuvor zu filtrieren, mit 10 ccm Chlf. aus, verdunstet das

Das *Cochenerrot*, welches lange Zeit als Naphthochinonderivat galt, gibt die erwähnte Oxynaphthochinonrk. nicht. — Die Ggw. von 2 OH-Gruppen in 1,2-Stellung beeinflusst die Reaktion. Beim *Alizarin* bleibt sie z. B. aus, beim *Naphthazarin* tritt eine azurblaue Färbung auf. (J. Pharm. Chim. [6] 25. 53—58. 16/1)

DÜSTERBEHN.

Rudolf Ofner, *Eine neue Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Raffinose*. Vf. gründet seine Methode auf das Verhalten der Raffinose, durch 3-stünd. Kochen mit 3%ig. Schwefelsäure im Wasserbade die theoretische Menge Galaktose zu liefern, die als swl. Methylphenylhydrazon abgeschieden werden kann. Der qualitative Nachweis geschieht wie folgt. 50 g Zucker (bei einem Raffinosegehalt von 1%) werden mit 150 ccm starkem Methylalkohol 15 Min kräftig geschüttelt und dann abfiltriert. Filtrat wird zum Sirup eingedampft, mit 50 ccm 3%ig. H_2SO_4 in 150—200 ccm-Erlenmeyerkolben gespült und 3 Stunden auf siedendem Wasserbade gehalten. Die h. Lsg. wird mit festem $BaCO_3$ neutralisiert, durch Blutkohle entfärbt und filtriert. Filtrat wird zur Hälfte verdampft mit dem doppelten Volumen 96%ig. A. versetzt und 1 ccm reines asymm. Methylphenylhydrazon zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückfluß gekocht. Die durch Blutkohle entfärbte Lsg. wird filtriert und scheidet nach dem Erkalten weiße, seidenglänzende Krystalle ab, event. ist das Filtrat durch kleine Mengen Galaktosemethylphenylhydrazon zu impfen. F. 180—183°. Die Methode der quantitativen Best. wird in Aussicht gestellt, ebenso die Anwendung für Sirupe, Melasse und Osmosewässer. Vf. bittet Zuckerfabriken um Überlassung raffinosehaltigen Materials. (Ztschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 326—28. Februar. Prag-Karolinental. Chem. Lab. v. Dr. R. OFNER & Co.)

BRAHM.

Edwin Ackermann, *Mitteilung über den refraktometrischen Nachweis des Wassereinsatzes zur Milch*. Zum refraktometrischen Nachweis des Wassereinsatzes zur Milch verwendet Vf. durch Erhitzen mit wenig $CaCl_2$ -Lsg. folgendermaßen hergestelltes Serum: er gibt in ein größeres Reagenzglas 30 ccm Milch und 0,25 ccm der $CaCl_2$ -Lsg. (D. 1,1375), schüttelt um, verschließt das Glas mit einem Stopfen mit Rückflußrohr von etwa 22 cm Länge und setzt das Ganze — bei mehr Röhren in einem passenden Einsatz (von FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen) — in ein lebhaft kochendes, nur 4 cm mit W. gefülltes Wasserbad. Nach 15 Minuten wird das Rohr, bezw. der Einsatz herausgenommen, in k. W. abgekühlt und schließlich das W. auf 17,5° gebracht. Das erhaltene Serum kann ohne Filtration sofort sowohl zur Nitratprüfung, wie zur refraktometrischen Best. verwendet werden. Reine Milch zeigt 38,5—40,5 Grade des ZEISS'schen Eintauchrefraktometers, bei absichtlich gewässerten Proben sank die Refraktion proportional der zugesetzten Wassermenge. Die Prüfung kann auch mit dem WOLLNY'schen Butterrefraktometer erfolgen. Vf. bittet um Nachprüfung seiner Methode auch behufs Feststellung von Grenzzahlen, da das Verf. für Massenunterss. sehr wichtig sein dürfte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 13. 186—88. 15/2. Genf.)

DITTRICH.

F. v. Morgenstern und W. Wolbring, *Zum Nachweis von Cocosfett in Butter*. Vf. prüften die von WIJSMAN und RELST (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 267; C. 1906. I. 1294) angegebene Methode zum Nachweis von Cocosfett in Butter und konnten ebenso wie auch schon andere Forscher die Unbrauchbarkeit des Verf. feststellen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 13. 184—85. 15/2. Rostock. Landwirtschaftl. Versuchsstation.)

DITTRICH.

J. Lewkowitsch, *Zur Bestimmung von Paraffin im „Unverseifbaren“ animalischer Fette*. Vf. hat die Beobachtung von POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 22. 576; C. 1905. II. 1132) bestätigen können. Allerdings macht sich bei der quantitativen Best. des Paraffins nach POLENSKE der Nachteil fühlbar, daß man die Alkohole zerstört. Vf. verwandelt daher das nach bekanntem Verf. gewonnene Unverseifbare nach BÖMER in die Acetate über. Beträgt die Menge des Paraffins etwa 10%, der Alkohole, so kann dessen Ggw. schon mit bloßem Auge erkannt werden. Ein kleines Tröpfchen schwimmt alsdann auf der Oberfläche der Essigsäureanhydridlg. Bei einiger Vorsicht kann das Paraffin durch Filtrieren gewonnen und nach dem Waschen mit absol. A. zur Wägung gebracht werden. Bei Ggw. geringerer Mengen Paraffin bleibt das letztere im h. Essigsäureanhydrid gelöst. Man bestimmt nun die FF. der aufeinander folgenden Krystallanschlüsse wie üblich. Nur bei Ggw. von etwa 0,005–0,01% Paraffin, auf ursprüngliches Fett berechnet, kann eine Störung der Phytosterinacetatprobe stattgefunden haben. In diesen Falle vereinigt Vf. alle Krystalle mit den alkoh. Mutterlaugen und dampft zur Trockne ein. Das Gemisch von Acetaten und Paraffin wird mit alkoh. KOH verseift und die Seifenlg. mit Ä. ausgezogen, um so das Ausgangsmaterial wieder zu erhalten. Aus der Verseifungszahl des Gemisches kann man dann schon Folgerungen ziehen. In dem wiedergewonnenen Ätherextrakt wird dann das Paraffin nach POLENSKE bestimmt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 51. März. London.)

ROTH-Cöthen.

W. L. Dubois, *Die Walkererdeprobe für Karamel in Weinessig*. Vf. zeigt, daß diese Probe unzuverlässig ist, und nur als Vorprobe benutzt werden kann. Bleibt die Färbung des zu prüfenden Essigs unverändert, oder wird sie nur wenig verändert, so kann die Probe mit Sicherheit als rein angesprochen werden. Wird andererseits die Färbung vollständig beseitigt, so kann mit gleicher Sicherheit Karamel als vorhanden angegeben werden. Bei der großen Anzahl von Essigproben dagegen, bei denen 25–75% der Färbung durch Walkererde beseitigt werden, sind die durch diese Proben erhaltenen Daten nicht maßgebend, und die Ggw. von Karamel muß auf andere Weise sichergestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 75–77. Jan. U.S. Dep. of Agr., Bur. of Chem.)

ALEXANDER

Adolf Peltzer, *Über den Nachweis von Farbstoffen auf der Faser*. Einfache Rkk. zum Nachweis von basischen u. substantiven Farbstoffen, Schwefel- u. Azofarbstoffen, Türkischrot, Indigo, Blauholz-, Anilin- und Alizarinschwarz, substantiven und entwickelten schwarzen Farbstoffen. (Färberzeitung. 18. 17–18. 15/1.)

BLOCH

C. Reichard, *Über den Nachweis und die Reaktionen des Santonins*. Erwärmt man etwas reines, krystallinisches Santonin mit A. und gepulvertem KOH, so färbt sich die Fl. vorübergehend carminrot und darauf beständig gelb. Ersetzt man das KOH durch NH₃, so erhält man eine farblose Fl., die sich beim Erhitzen sehr schwach rötlich färbt, beim Wiedererkalten aber von neuem farblos wird. — Konz. H₂SO₄ färbt das Santonin in der Kälte erst nach 12–15 stündiger Einw. schwach blau, beim Erhitzen dagegen sogleich, aber vorübergehend stark blau, weiterhin beständig gelb. — Durch HNO₃ wird Santonin selbst in der Wärme nicht gefärbt. — Ein Gemisch von Santonin und HgCl₂ wird durch k. H₂SO₄ nicht verändert, während beim Erwärmen gelblich schwärzliche Reduktionserscheinungen auftreten. Ein Gemisch von Santonin und Quecksilberoxydulnitrat färbt sich dagegen in Ggw. von k. H₂SO₄ sogleich intensiv schwarz. Verreibt man ein Gemisch von Santonin und HgCl₂ mit starker Kalilauge, so tritt Gelbfärbung auf, die beim Erhitzen in Orangerot übergeht, beim Wiedererkalten aber von neuem erscheint; dieser Farbenwechsel läßt sich oft wiederholen. Ein Gemisch von Santonin und weißem Queck-

silberpräzipitat wird durch wss. NH_3 erst beim Erwärmen schwach gelblich gefärbt, während beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 deutliche Reduktionserscheinungen auftreten. — Bringt man einige durchsichtige Kryställchen von Kupfersulfat oder -chlorür mit etwas Santonin und konz. H_2SO_4 zusammen, so färben sich die Kryställchen bereits in der Kälte intensiv blau nach Art von ammoniakalischen Kupferlegg., während in der Wärme schwärzlichrote Färbungen auftreten. — Ein Gemisch von Santonin und basischem Wismutnitrat wird durch konz. H_2SO_4 intensiv blau gefärbt. — Bringt man zu einem Gemisch von Santonin und Diphenylamin etwas H_2SO_4 , so bleibt die M. in der Kälte farblos, während in der Wärme zunächst ein intensiver rotbrauner Farbenton erscheint, der an der Luft innerhalb 12 Stdn. in Gelb, weiterhin in Dunkelgrün übergeht. (Pharm. Zeitung 52. 88—89. 30/1.)

DÜSTERBEHN.

H. R. Procter und H. G. Bennett, *Die gegenwärtige Entwicklung der Gerbstoffanalyse.* (Forts. von S. 769.) Von großer Bedeutung ist der Säuregehalt des Hautpulvers. Im chromierten Pulver wird die S. durch Hydrolyse des Chromsalzes gebildet, und da nun HCl besonders leicht zu bestimmen ist, so empfiehlt sich die Verwendung des Chromchlorids. Eine direkte Bestimmung derselben ist im Hautpulver aber nicht leicht auszuführen, so daß ein indirektes Verfahren vorzuziehen ist, indem man in der zum Chromieren benutzten Lsg. mittels AgNO_3 in Ggw. von Kaliumchromat das nach der Absorption des Chroms zurückbleibende Cl^- titriert u. diesen Wert von der im angewandten Chromchlorid enthaltenen Cl^- -Menge abzieht. Da aber nur hydrolysierbare HCl im Chromhautpulver bestimmt werden soll, so darf das Hautpulver weder Kalk, noch andere stark basische Stoffe enthalten, welche mit HCl beständige Salze bilden könnten. Ferner ist es nötig, das in der Cr-Lsg. vorhandene NaCl möglichst schnell aus dem Hautpulver herauszuwaschen, wobei natürlich nebenher dauernd Hydrolyse des CrCl_3 erfolgt. Ein zu langes Auswaschen setzt dementsprechend den Säuregehalt des Hautpulvers zu stark herab; es ist zu unterbrechen, wenn 50 ccm Waschwasser nur noch 0,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 verbrauchen. Auch bei sorgfältigster Arbeit werden sich aber Unterschiede ergeben, welche auf verschiedene Struktur und Zus. des verwendeten Leders zurückzuführen sind. Es ist daher zu wünschen, daß das für Unters. bestimmte Hautpulver immer dasselbe ist. Als solches wird das bei der Verarbeitung von reinem Büffelleder abfallende Pulver empfohlen, da es bei vollständiger Tanninabsorption die bisher höchsten Zahlen für Nichtgerbstoffe liefert.

Für das Chromieren wird folgende Vorschrift gegeben: Für 100 g des trockenen Hautpulvers werden 2 g des krystallisierten Chromchlorids, $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in W. gelöst und mit 0,6 Na_2CO_3 (in der ersten Arbeit war fälschlich NaOH angegeben) alkal. gemacht, indem man langsam 11,25 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. zusetzt, wobei das Salz $\text{Cr}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_6$ gebildet wird. Diese Lsg. wird zum Hautpulver gegeben und 1 Stunde langsam geschüttelt. Durch Auflösen von 100 g Chromchlorid in W. und langsames Zusetzen von 30 g wasserfreier Soda, in W. gelöst, erhält man nach dem Auffüllen auf 1 l einen größeren Vorrat einer Lsg., von der 20 ccm auf 100 g Hautpulver angewendet werden. Nach Beendigung des Chromierens wird das Pulver abgepreßt und genügend ausgewaschen, was gewöhnlich 4—5 mal nötig ist. (J. Soc. Chem. Ind. 26. 79—80. 15/2. [21/1*]; Collegium 1907. 84—88. 2/3. Leeds. Leather Ind. Lab. of the Univ.)

FRANZ.

Hans Rebs, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Terpentinhars, resp. Abietinsäure in Harzen verschiedenster Art, in Öl- oder Kopallacken, in Pech und in Papier.* 10 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 20—25 ccm alkoh. Kalilauge (10%) etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade behandelt, die erhaltene Seife nach dem Erkalten mit verd. HCl zersetzt, das ausge-

geschiedene Harz abfiltriert, mit kaltem W. ausgewaschen und getrocknet. Die gepulverte Harzmasse extrahiert man hierauf mit etwa 50 ccm PAe. in der Wärme, fällt aus der filtrierten Lag. die *Abietinsäure* als Ammoniumsals mit NH_3 aus, filtriert den Nd. ab, entwässert ihn auf dem Wasserbad u. entfernt schließlich noch das NH_3 durch gelindes Erhitzen. Die restierende, harzartige Masse gibt die Menge Terpentinharz in dem Untersuchungsobjekt an. Die Methode liefert quantitative Zahlen. Zu weniger genauen Bestst. oder zu qualitativen Prüfungen ist das Verseifen nicht notwendig; in solchen Fällen kann direkt mit Bensen extrahiert werden. (Protokoll 1. Sitzg. d. Komm. z. Bekämpf. v. Mißständ. in d. Herst. etc. v. Farben u. Malmaterialien in Nürnberg 1906. 35—38. [26/7.* 1906.] Pasing-München.) GRITZ.

Herman Schreiber, *Die Bestimmung der Verseifungszahl von verseifbare Fette enthaltenden Schmierölen*. Vf. fand, daß sehr befriedigende Resultate erhalten werden, wenn für die Verseifung ein Gemisch aus Benzol u. alkoh. KOH verwendet wird. Ca. 5 g des Öles werden mit 25—50 ccm ca. $\frac{1}{2}$ -n. KOH u. 25 ccm Bzl. behandelt. Bei schweren Zylinderölen kann mehr Bzl. genommen werden, doch waren bei den Verss. des Vfs. nie mehr als 50 ccm erforderlich, um eine beim Erwärmen klare Lag. zu erhalten. Bei Verwendung von 50 ccm Bzl. muß zuweilen neutraler A. zugesetzt werden, damit eine klare Lag. entsteht. Das Gemisch wird eine halbe Stunde lang unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten und dann titriert. Das auf der Alkalilag. schwimmende Bzl. beeinträchtigt die Titration in keiner Weise. Für die Herstellung der alkoh. KOH wurde 95%ig. A. verwendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 74—75. Jan. U.S. Dep. of Agr., Bur. of Chemistry.)

ALEXANDER

Technische Chemie.

Heinrich Schweikert, *Über die Reinigung von Wasser mittels Eisenhydroxyd und ein einfaches und billiges Verfahren zur Herstellung einer hierzu geeigneten Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd ohne Dialyse*. (Arch. der Pharm. 245. 12—25. 23/2. 1907. [19/11. 1906.] — C. 1907. I. 427; 1906. II. 930.)

HAHN.

Rudolf Heinz, *Über Turmfüllungen*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 19. 705; C. 1906. II. 175). Polemik gegen LIEBIG (Z. f. angew. Ch. 19. 1806; C. 1906. II. 1883) zugunsten des GUTTMANNschen Kugelturmes. (Z. f. angew. Ch. 19. 1993; 30/11. [5/11.] 1906.)

BLOCH.

M. Feigensohn, *Über Turmfüllungen*. Polemik gegen LIEBIG (Z. f. angew. Ch. 19. 1806; C. 1906. II. 1883) zugunsten der geriffelten Rhomboederfüllung, System SCHERFENBERG. (Z. f. angew. Ch. 19. 2099—2101. 21/12. [8/12.] 1906.)

BLOCH.

A. Zanner, *Über verlorene Wärme in der Schwefelsäurefabrikation und deren Nutzbarmachung*. Vf. führt praktische Erfahrungen und Beobachtungen an. Er empfiehlt Röstöfen, einzelne Eisenteile und Kanäle gegen Wärmestrahlung oder -leitung zu isolieren, kleine Staubkammern mit leichter Reinigungsart zu konstruieren, die Wärme im Glover mehr zusammenzuhalten (Lavaglover ohne Bleiverschalung), gibt an, wie die Wärme der Röstgase, die Oberflächenwärme von Öfen und Staubkammern, die Wärmemengen der Glover- und 66iger S. ausgenützt werden könne, und wie die Wärme innerhalb des Betriebes selbst besser verwertet werden kann. Auch könnte man daran denken, verlorene Wärme in elektrische Energie umzuwandeln — Ausführlicheres siehe Original. (Z. f. angew. Ch. 20. 6—9. 4/1. 1907. [24/11*. 1906.] Brüssel.)

BLOCH.

K. Pietrusky, Die Bromindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika. Die bromhaltigen Mutterlaugen der NaCl-Gewinnung werden nach der Konzentration in steinernen Retorten mit H_2SO_4 u. $KClO_4$ erhitzt. Die H_2SO_4 macht aus dem noch vorhandenen NaCl HCl frei, die mit $KClO_4$ Cl entwickelt, das aus dem MgBr, das Br in Freiheit setzt. Das Br wird in einen aus Bleiröhren hergestellten Kondensator abdestilliert und durch eine zweite Dest. gereinigt. Ein anderes Verf. besteht darin, die bromhaltigen Laugen durch den elektrischen Strom zu zersetzen, das ausgeschiedene Br der Lsg. mittels eingblasener Luft zu entziehen und durch NaOH zu absorbieren. (Die Chem. Ind. 30. 85—87. 15/2.) GERTZ.

Konrad W. Jurisch, Aus der Praxis der Ammoniaksooaindustrie. (Vgl. S. 515.) X. Über calcinierte Soda. Mitteilungen über Herst., Aussehen, Zus. und Analyse von calcinierter, gemahlener Soda und Bleichsoda. — XI. Über Turmwascher. Hier fängt die gereinigte Salzsole das aus den Türmen fortgerissene NH_3 -Gas auf; es findet mitunter schon geringe B. von $NaHCO_3$ statt. — Vorlagenwascher. Hier fängt die Sole das NH_3 auf, welches in der Absorptionsvorlage der Dest. nicht kondensiert worden ist. — Gasfänge. Das CO_2 -Gas von den Röstern geht durch verschieden gestaltete App. hindurch, um das darin enthaltene NH_3 aufzufangen. — Nebenlaugen, d. s. aus vielen Quellen sich ansammelnde, schwache ammoniakalische Lsgg. mit etwa $\frac{1}{4}$ Gew.-% NH_3 . — Destillation unter Anwendung eines möglichst geringen Überschusses von Kalk, um in den Fil. enthaltenes freies und gebundenes NH_3 abzuscheiden; die letzten Anteile sind schwierig abzuscheiden. — Kalkschlamm, d. i. die nach der NH_3 -Dest. erschöpfte Brühe. — Absorption des NH_3 , erfolgt am besten bei 69—71°. — Kühlwasser; wird auf NH_3 -Gehalt geprüft. — Schlußbemerkungen. — Wegen ausführlicherer Schilderung sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 30. 1143—45. 17/11. 1170—73. 24/11. 1906.)

BLOCH.

Albert Neuburger, Elektrometallurgie des Eisens. Bericht über Fortschritte seit Anfang 1905. (Z. f. angew. Ch. 30. 97—108; 18/1. [24/9. 1906.] Berlin.)

BLOCH.

H. Wedding, Das Nickелеisen. Bericht über die Verhandlungen auf dem Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in Brüssel 1906, betreffend die neueren Unters. über die Eigenschaften (insbesondere mechanischen) und das Klinggefüge von Ni-Fe-Legierungen. (Stahl u. Eisen 27. 195—97. 8/2.)

GROSCHUFF.

P. Heermann, Wasserfreies Chlorsinn. Das nach GOLDSCHMIDT (DRP. 176456) dargestellte wasserfreie Stannichlorid ist wasserhell, raucht an der Luft stark; D. 2,26. Es ist frei von anorgan. Verunreinigungen, auch von Cl, enthält aber organische, wahrscheinlich chlorhaltige Verbb., die bei der technischen Verwendung nicht stören. (Färberzeitung 18. 34—37. 1/2.)

BLOCH.

K. Andrlík, V. Staněk u. J. Urban, Über die ununterbrochene Diffusion von Hygroß-Rak. Auf Grund eingehender Unters. halten Vff. die ununterbrochene Diffusion für eine Vorrichtung, welche in der Zuckerindustrie eine wichtige Reform herbeiführen wird. (Ztschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 31. 284—90. Februar.) BRAHM.

E. Großmann, Über Metallempfindlichkeit von Farbstoffen und die Gegenmittel. Die Kupferempfindlichkeit von Farbstoffen läßt sich beim Färben im essigsauren u. neutralen Bad außer durch Ammoniumrhodanid auch durch Zusatz von Natriumphosphat beheben oder stark vermindern. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 21—22. 15/1.)

BLOCH.

P. Ribbert, Der Blaudruckrot-Artikel. (Cf. DRP. 176426.) Säurebeständige Ätzesreserven unter Küpenfarbstoffen mit durch Hydrosulfite ätzbaren Färbungen erhält man durch Anwendung der *Schwermetallsalze der Formaldehydsulfocylate*, bzw. *Formaldehydhydrosulfite* oder der stickstoffhaltigen Formaldehydsulfocylate anstatt der Alkalisalze. (Zschr. f. Farbenindustrie 6. 68—70. 15/2.) **BLOCH.**

A. A. Radkiewicz, Über die Einwirkung der chloresäuren Salze auf den auf der Faser befindlichen Indigo. Prüfung der meist durch Umsetzung der betr. Salze dargestellten Chlorate der wichtigsten Metalle auf ihre Verwendbarkeit im Indigoätzdruck. Am besten bewährte sich eine Ammoniumchlorat und Ferricyanalkalium, bzw. Natriumchlorat u. Ammoniumferricyanid enthaltende Mischung. Die *Darst. von Ammoniumchlorat* in Lsg. erfolgt durch Eintragen von erbsengroßen Ammoniumcarbonatstücken in w. konz. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Lsg. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 422—25. 15/11.; 436—41. 1/12. 1906. Petersburg. Färberei-Lab. d. Technolog. Inst. v. NIKOLAUS II.) **BLOCH.**

E. Böttiger u. G. Petzold, Zur Kenntnis des technischen Oxydationsschwarzes. (Vergl. Färberzeitung 18. 227; C. 1905. II. 721.) Aus den Vers. der Verf. folgt, daß fertiges, d. h. geseiftes, technisches Oxydationsschwarz Cr als Oxyd enthält, schwachen Basencharakter zeigt und Metalloxyde, wie CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO u. CaO , aufzunehmen vermag. Seine Bildung erfolgt in 3 Phasen: 1. Oxydation des Anilins zu *Emeraldin*; 2. Kondensation von Emeraldin, Anilinsalze, Bichromat und Mineralsäure, sowie gleichzeitige Oxydation zu dem eigentlichen Oxydationsschwarz; 3. Überlagerung von Anilinfärbeschwarz (Einbadschwarz) über das reine Oxydationsschwarz. (Färberzeitung 18. 8—10. 1/1. Versuchsfärberei d. Werks OEHLE der Chem. Fabr. Griesheim-Elektron.) **BLOCH.**

P. D. Zacharias, Zur Chemie der Farblacke. Vf. faßt die Farblacke als *kolloide Komplexe* auf. Die in allen Beizenfarbstoffen vorhandenen Hydroxylgruppen dienen zur Bindung von Wasser u. Vervielfältigung des Moleküls. Dieses W. ist durch Metalloxyde unter Lackbildung ersetzbar, und die entstehenden Verbb. sind umso stabiler, je mehr das Oxyd kolloidaler Natur ist. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 454—57. 15/12. 1906. Athen. Univ.) **BLOCH.**

Fr. Schreiber, Der heutige Stand der Gastechnik im Hinblick auf die Destillationskokerei. Durch Einführung der BUEB'schen Retorte sind die Gasanstalten den Koksanstalten einen Schritt näher gerückt. Durch Verwendung gewaschener, bzw. aschenarmer Gasstaubkohle in Form von Briquets ist den Gasanstalten die Möglichkeit gegeben, auch in Retorten aus gasreicher Kohle einen festen Koks zu erzeugen. Dieses Verf. hat auch bei Kalkzusatz neben einer höheren Ammoniakgewinnung u. einer Entlastung der Reinigungsanlagen vor allen Dingen eine Verbesserung des Leuchtgases zur Folge. (J. f. Gasbel. 49. 925—29. 27/10. 1906. Waldenburg i. Schl.) **BLOCH.**

C. Richard Böhm, Gasglühlichtbeleuchtung. Bericht über Fortschritte, besonders über neuere Glühkörper von besonderer Festigkeit und über Aussichten der Kupferoxydcelluloseglühkörper. (J. f. Gasbel. 49. 983—89. 10/11. 1906. Berlin.) **BLOCH.**

B. Geipert, Die Kohlenstaub- und Generatorgasfeuerung in rechnerischer Beleuchtung. Die Rechnungen des Vf. sind im Ref. nicht wiederzugeben; sie zeigen, daß mit Kohlenstaub eine Maximaltemperatur von 2350° , mit Generatorgas nur von 2160° erreicht werden kann. (Tonind.-Ztg. 31. 220—25. 23/2. Berlin.) **SACKUR.**

August Darapsky, *Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure als Explosivstoffe*. Übersicht über Geschichte, Darst. u. Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure u. ihrer Salze. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 41—42. 1/2.; 64—67. 15/2. Heidelberg.) BLOCH.

J. Rudeloff, *Das Trinitrotoluol und seine Verwendbarkeit in der Sprengstofftechnik*. Vf. bespricht hauptsächlich die Verwendung von Trinitrotoluol als Pikrinsäureersatz. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 4—6. 1/1. Schönebeck a. E.) BLOCH.

Vezio Vender, *Über praktisch ungefrorenbare Pulver und Sprengstoffe*. Vf. verwendet gemischte Ester des Glycerins mit HNO_3 u. organ. Säuren zur Herabsetzung des Gefrierpunkts von Nitroglycerin u. zur Gelatinierung von Nitrocellulose. — *Dinitroacetin* entsteht durch Nitrieren von 40 Tln. Monoacetin mit einem Gemisch von 100 Tln. HNO_3 (D. 1,513) u. 25 Tln. rauchender H_2SO_4 (25% SO_3); blaßgelbes Öl, D_{16} 1,45; unl. in W., Bal., CS_2 , ll. in HNO_3 , A., CH_3OH , Aceton, Ä., Nitroglycerin. Es ist unzers. destillierbar, explodiert durch Schlag nicht, leicht durch Initialzündung; gelatinisiert schon in der Kälte Pyroxylin mit 13,4% N. — Ähnliche Eigenschaften hat *Dinitroformin*, das durch Erwärmen von Glycerin mit wasserfreier Oxalsäure auf 140—150° u. Nitrierung des Prod. mit $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ erhalten wird. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 21—22. 15/1. Mailand.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12a. Nr. 179211 vom 7/12. 1904. [7/12. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177252 vom 25/10. 1904; vgl. S. 1002.)

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, *Herstellung von Elektroden für elektrolitische Zwecke*. Es hat sich ergeben, daß die nach Patent 177252 hergestellten Körper in jeder Beziehung den Anforderungen entsprechen, die an eine *Elektrode für elektrolitische Zwecke* gestellt werden müssen. Sie besitzen nicht nur vorzügliche elektrische Leitfähigkeit, sondern auch große Dichte u. Gleichmäßigkeit, und vor allen Dingen sind sie außerordentlich *chlorbeständig*. Verss. haben ergeben, daß selbst bei langer und starker Beanspruchung der Elektroden eine merkbare Abnahme des Gewichts der Elektroden kaum eintritt, und daß der Elektrolyt praktisch vollkommen rein bleibt. Die neuen Körper bilden daher einen vorzüglichen Ersatz des sehr teuren Platins.

Kl. 12a. Nr. 181175 vom 8/10. 1903. [26/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169787 vom 8/10. 1903; vgl. C. 1906. I. 1682.)

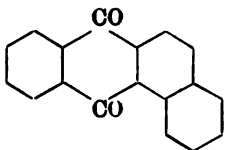
J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von acidylierten Aminoalkylestern*. Die Abänderung des durch Patent 169787 geschützten Verfahrens zur Darst. von Aminoalkylestern ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darst. diacidilyierter Verbb. der Formel $(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{X}(\text{OR}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$ (R = Acidyl; R_1 = Alkyl, Aryl oder Aralkyl; R_2 u. R_3 desgleichen; R_4 = Acidyl) anstatt der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit sekundärer Aminogruppe

Valerylchlorid, ist eine schwach riechende FL, Kp_{760} 162°, unl. in W., l. in konz. Säuren. Die als Ausgangsmaterial benutzte Base, Kp_{760} 80°, wird aus dem entsprechenden Chlorhydrin und Methylamin gewonnen. *Dibenzoylmethylaminodimethylphenylcarbinol*, $(CH_3)(C_6H_5)C \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)CO \cdot C_6H_5$, bildet kleine, sehr harte, glänzende, prismatische Krystalle (aus Petroläther), F. 122°, wird erhalten durch Einw. von Benzoylchlorid auf *Methylaminodimethylphenylcarbinol* vom F. 153°.

Kl. 12a. Nr. 181176 vom 18/12. 1904. [15/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 176018 vom 29/6. 1904; vgl. C. 1906. II. 1787.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe*. Das Verf. des Pat. 171939 (C. 1906. II. 573) zur Darst. neuer Derivate der Anthracenreihe besteht darin, daß man β -Aminoanthrachinon oder andere eine β -Aminogruppe enthaltende Aminoanthrachinone mit Glycerin kondensiert. Ferner lassen sich nach dem Verf. des Zus.-Pat. 176018 auch stickstofffreie Anthrachinonderivate, wie z. B. Anthrachinon, Anthrachinonsulfosäure und insbesondere Hydroderivate derselben, wie Anthranol, Oxanthranol etc., mit Glycerin unter B. bisher nicht bekannter Körper kondensieren. Es wurde nun gefunden, daß auch das *Naphthanthrachinon* (nebenstehend) und dessen Hydroderivate befähigt sind, mit Glycerin ähnliche Kondensationsprodd. zu liefern. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für



die Darst. von *Benznaphthanthron*, $C_{21}H_{12}O$, F. 186—188°. Es liefert beim Erhitzen mit Ätzkali einen blauen Küpfenfarbstoff.

Kl. 12a. Nr. 181177 vom 18/1. 1905. [26/2. 1907].

Halvor Breda, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines als Lösung- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches*. Das Verfahren zur Herstellung eines als Lösung- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches ist dadurch gekennzeichnet, daß das aus den alkalischen Waschwässern geeigneter Petroleumsorten gewonnene Gemisch von *Naphthensäuren* in das Gemisch der entsprechenden Calciumsalze übergeführt und trocken destilliert wird. Eine Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der naphthensauren Calciumsalze in Mischung mit Calciumsalzen anderer Carbonsäuren, insbesondere mit essigsaurem Calcium destilliert wird. Eine andere Ausführungsform des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgemisch der Naphthensäuren vor Überführung in die Calciumverb. durch Behandlung mit Oxydationsmitteln oder Destillation vorgereinigt wird. Für Extraktionszwecke kommen im wesentlichen die Fraktionen zwischen 65—150° in Frage, für die Lag. von Kopal und anderen Hartharsen und dergl. die höher siedenden.

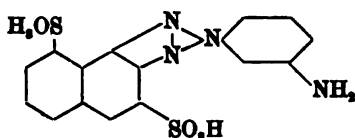
Kl. 21a. Nr. 177252 vom 25/10. 1904. [24/9. 1906].

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung gefornnter fester Körper aus Siliciumcarbid durch Formen des gepulverten Siliciumcarbids mit oder ohne Hilfe eines Bindemittels*. Um aus *Siliciumcarbid* Formkörper von hoher elektrischer Leitfähigkeit, großer Dichte, Festigkeit und mechanischer Widerstandsfähigkeit, ferner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agensien und gegen hohe Temperaturen herzustellen, wird nun dem gepulverten Siliciumcarbid *freies Silicium*

zugemischt. Das Gemisch wird unter zweckmäßiger Beigabe eines Bindemittels, wie Glycerin oder einer Auflösung von Borsäure in Glycerin, in Formen, z. B. in solche von Strängen oder Fäden, gepreßt und dann stark, z. B. im elektrischen Ofen, und zwar bis zu dem Grade, daß die M. zu einem möglichst einheitlichen, nicht porösen Körper zusammenfrittet, erhitzt. Dabei bildet sich vermutlich aus dem Carbid und dem Silicium ein *Siliciumcarbid niedriger Ordnung*, das sich vor dem Ausgangsmaterial durch eine durchaus verschiedene krystallinische Struktur auszeichnet. Solche Formstücke (Stäbe, Röhren u. dgl.) sollen insbesondere zu *elektrischen Heizkörpern* benutzt werden.

Kl. 23f. Nr. 174 548 vom 20/12. 1904. [22/9. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung roter Farblacke. Leuchtend rote Farblacke werden erhalten, wenn man den Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der *m-Aminophenyl-naphtho-1,2-triazol-3,8-disulfosäure* nebenstehender Konstitution mit β -Naphthol-3,6-disulfosäure entsteht, nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarb-fabrikation üblich sind, in Lacke überführt. Die dem Farbstoff zugrunde liegende



Aminotriazolsulfosäure wird erhalten durch Reduktion der durch Oxydation der Kombination: *m-Nitranilin* — 1,3,8-Naphthylamin-disulfosäure erhältlichen *3-Nitrophenyl-1,2-naphthotriazol-3,8-disulfosäure*.

Kl. 23f. Nr. 175 630 vom 5/12. 1905. [5/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 112833 vom 17/12. 1899; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 120322; C. 1901 I 1131.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung roter Farblacke. Es hat sich ergeben, daß die Darst der Farblacke des Haupt- und ersten Zus.-Pat., statt wie dort in wss. Suspension, glatt gelingt, wenn der Farbstoff (*Litholrot B* u. seine Isomeren), zweckmäßig mit einem Substrat vermischt, in trockener Form während des Mahlens, z. B. auf einem Kollergang, mit dem betreffenden Metallsalz unter Zusatz von nur so geringen Mengen W. oder eines anderen Lösungsmittels, wie z. B. A., vermischt wird, daß die Mischung mahltrocken bleibt. Es kann dies z. B. in der Art geschehen, daß eine gesättigte oder konz. Lsg. des Metallsalzes während des Mahlens auf einmal oder nach und nach auf das Mahlgut aufgespritzt wird. Die Umsetzung ist innerhalb kurzer Zeit (z. B. 1—2 Stdn.) beendet, u. es hinterbleibt der fertige Lack in trockener Form, welcher direkt Verwendung finden kann. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß dieses trockene Verf. vor dem bisherigen nassen erhebliche Vorteile gewährt.

Bibliographie.

- Bailey, E. H. S., Textbook of Sanitary and Applied Chemistry, or Chemistry of Water, Air and Food. New-York 1906. 12. XX and 345 pg. cloth. Mark 7.
 Balland, A., Les Aliments: analyse, expertise, valeur alimentaire. 2 volumes. (I: Céréales. II: Légumes, fruits, viandes, laitages, conserves, boissons, fourrages.) Paris 1907. gr. in-8. 940 pg. Mark 16.

- Breteau, P.**, Guide pratique des falsifications et altérations des Substances Alimentaires. Paris 1907. 8. 388 pg. av. 8 planches coloriées et 143 figures. Mark 6.
- Cheveau, G.**, Principes théoriques des méthodes d'Analyse minérale, fondées sur les réactions chimiques. Paris 1906. 8. 244 pg. av. 48 figures. Mark 2,50.
- Derr, L.**, Photography for Students of Physics and Chemistry. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 6,20.
- Diets, R.**, Das Porzellan. Seine Gewinnung, Verarbeitung und Verzierung. Halle 1907. gr. 8. Mark 3,20.
- Donath, R.**, und Frenzel, K., Die technische Ausnützung des atmosphärischen Stickstoffs. Wien 1907. Lex. 8. V u. 250 SS. mit 69 Figuren. Mark 7.
- Gattermann, L.**, Die Praxis des organischen Chemikers. 8., verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 2 Tabellen u. 91 Figuren. Leinenband. Mark 7,80.
- Göpner, C.**, Goldgewinnungsanlagen und -methoden in Westaustralien. Halle (Metallurgie) 1907. 8. Mark 3.
- Goessel, J. G.**, Minerals and Metals. Reference book, useful data and tables of information on legal, customary and scientific measurements, geological classification, etc. New-York 1906. 8. XI and 287 pg. bound in morocco. Mark 15.
- v. Grueber**, Die Superphosphatfabrikation. Halle 1907. gr. 8. Mark 3.
- Jansen, H.**, Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter. Herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure. Berlin 1907. 8. 156 SS. Mark 1,25.
- Kali**, Zeitschrift für Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze. Herausgegeben vom Verein der Deutschen Kaliinteressenten. Schriftleitung: **LOEWE**. Halle. gr. 8. — Jahrgang I: 1907 (24 Hefte). Mark 16.
- Lehmann, O.**, Flüssige Krystalle und die Theorien des Lebens. Leipzig 1906. 8. 55 SS. mit 30 Figuren. kart. Mark 1,20.
- Röttger, H.**, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. 2. Hälfte. Leipzig 1907. gr. 8. SS. XIV, 481—901 mit 1 Tafel u. 8 Figuren. Mark 8.
- Das jetzt vollständige Werk, 915 SS. mit 1 Tafel u. 22 Fig. Mark 16.
- Rosenbusch, H.**, Mikroskopische Physiographie der Mineralien u. Gesteine. Hilfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien. 4., neubearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band II: Massige Gesteine. 1. Hälfte: Tiefengesteine; Ganggesteine. Stuttgart 1907. gr. 8. XIII und 716 SS. Mark 26.
- Band I in 2 Teilen, 1904—1905. 482 u. 410 SS. mit 7 Tabellen, 37 Tafeln (2 kolor.) und 462 Fig. Mark 40.
- Sonne, W.**, Erinnerungen an JOHANNES WISLIZENUS aus den Jahren 1876—1881. Mit Vorwort von M. CONRAD. Leipzig 1907. gr. 8. 36 SS. mit 1 Bildnis. Mark 1,20.
- Strecker, K.**, Hilfsbuch für die Elektrotechnik. 7., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1907. 8. XII und 1023 SS. mit 675 Figuren. Leinenband. Mark 14.
- Wiesner, J.**, Elemente der wissenschaftlichen Botanik. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. (3 Bände.) Band I: Anatomie u. Physiologie der Pflanzen. Wien 1906. gr. 8. IX und 401 SS. mit 185 Abbildungen. Mark 7,80.
- Zuelzer, G.**, Chemische u. mikroskopische Diagnostik. Leipzig 1906. 8. XII u. 256 SS. mit 9 kolorierten Tafeln und Figuren. Mark 9.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studierende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen
von

D. Djakonow und W. Lermantoff.

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, daß die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 M.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolumen. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis M. 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis M. 0.60.

Schmiedeeiserne Bassins

von 0,30 m Höhe, 3—5 m Länge und 1,70—2,40 m Breite, sowie solche von 0,50 m Höhe, 1—2 m Länge und 0,50 m Breite und noch kleinere Bassins aus Kupfer; außerdem 50 Flaschen-Kästen zu Literflaschen preisw. zu verkaufen Berlin C. 25, Alexanderstr. 64. [170]

**Braunstein bis 95 %
Flussspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]**



[154]

Für Neuanlagen.

Elektrische Energie

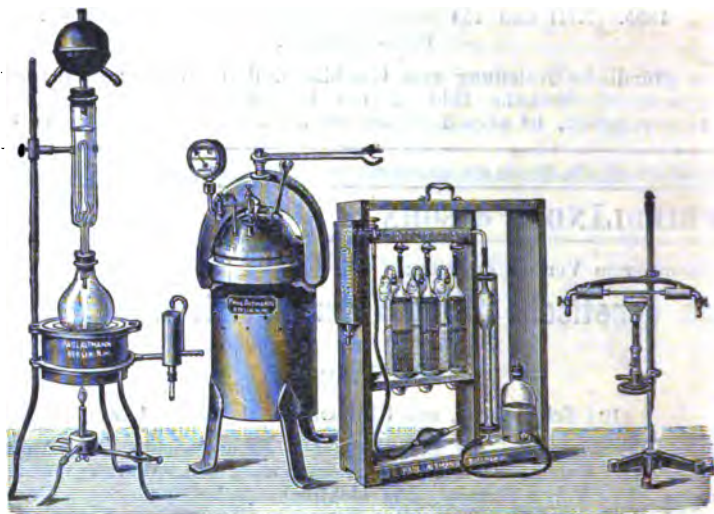
für Nachtbetrieb in großen Quantitäten außerordentlich billig abzugeben. Sonstige Verhältnisse außerordentl. günstig. Näheres unter B. L. 3813 durch Rudolf Mosse, Breslau. [169]

Paul Altmann

Lützen-Strasse 47. Berlin NW., Lützen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

== **Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.** ==

„Chemisches Zentralblatt“

komplette Serien sowie einzelne Bände sucht stets zu kaufen

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen.
Anfragen werden prompt beantwortet. [159]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen
Dampfüberhitzer
Dampfkessel
Destillierblasen
Duplexpumpen
Eisenguss aller Art

Eis- u. Kühlmachines
Extraktions-Apparate
Filterpressen
Gas-Kompress u. -Ver-
flüssigungspumpen
Hydraulische Pressen
Hydraul. Pumpwerke

Kesselschmiede-
Arbeiten
Kompressoren
Luftpumpen
Membranpumpen
Pumpen aller Art
Rührwerksapparate

Vakuum-Apparate
Vakuum - Trocken-
schränke u. -Trocken-
apparate
Vorwärmer
Wasserreinigungen
Wasserhaltungen usw.

sowie

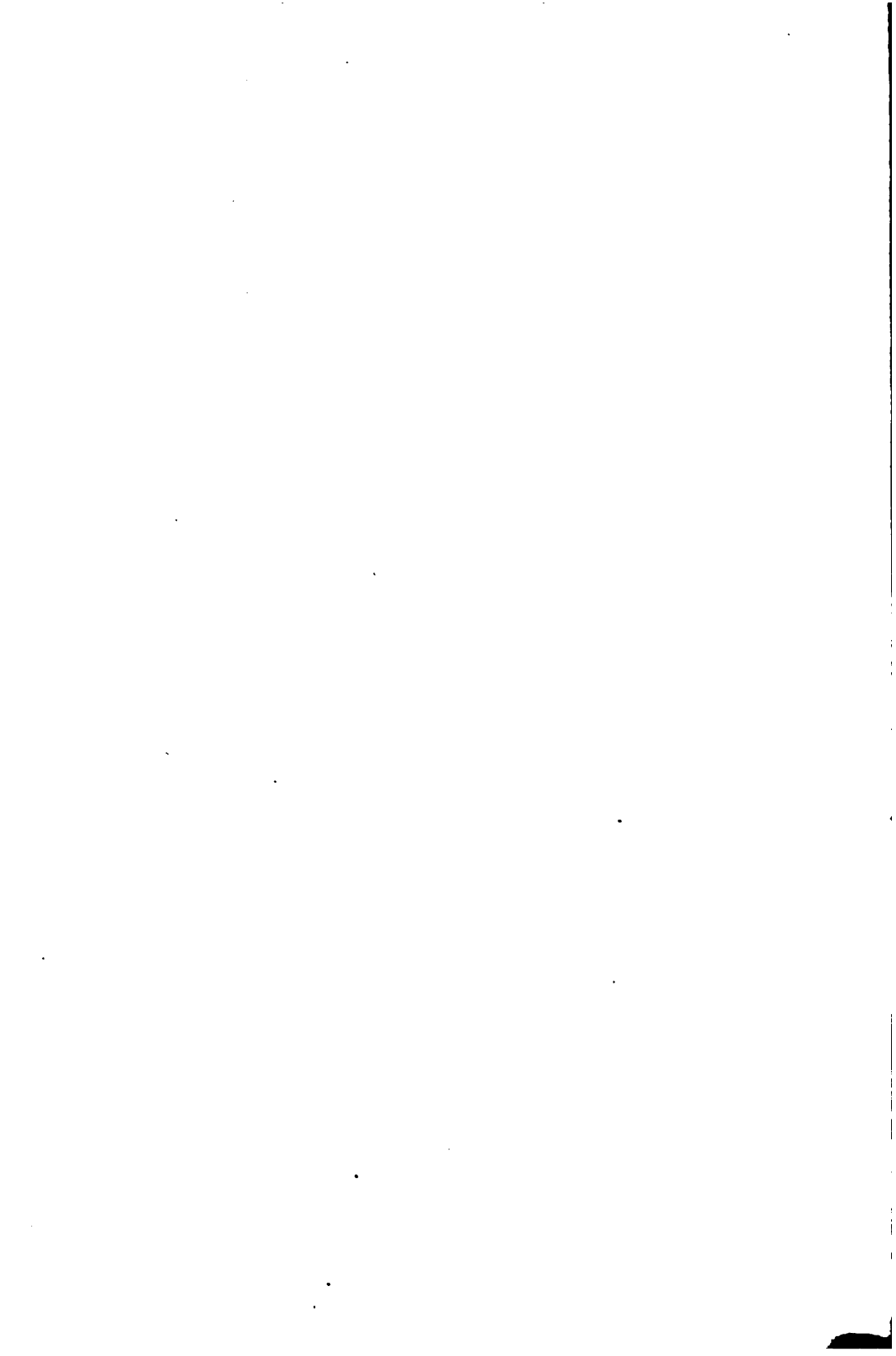
Einrichtung kompletter Fabriken

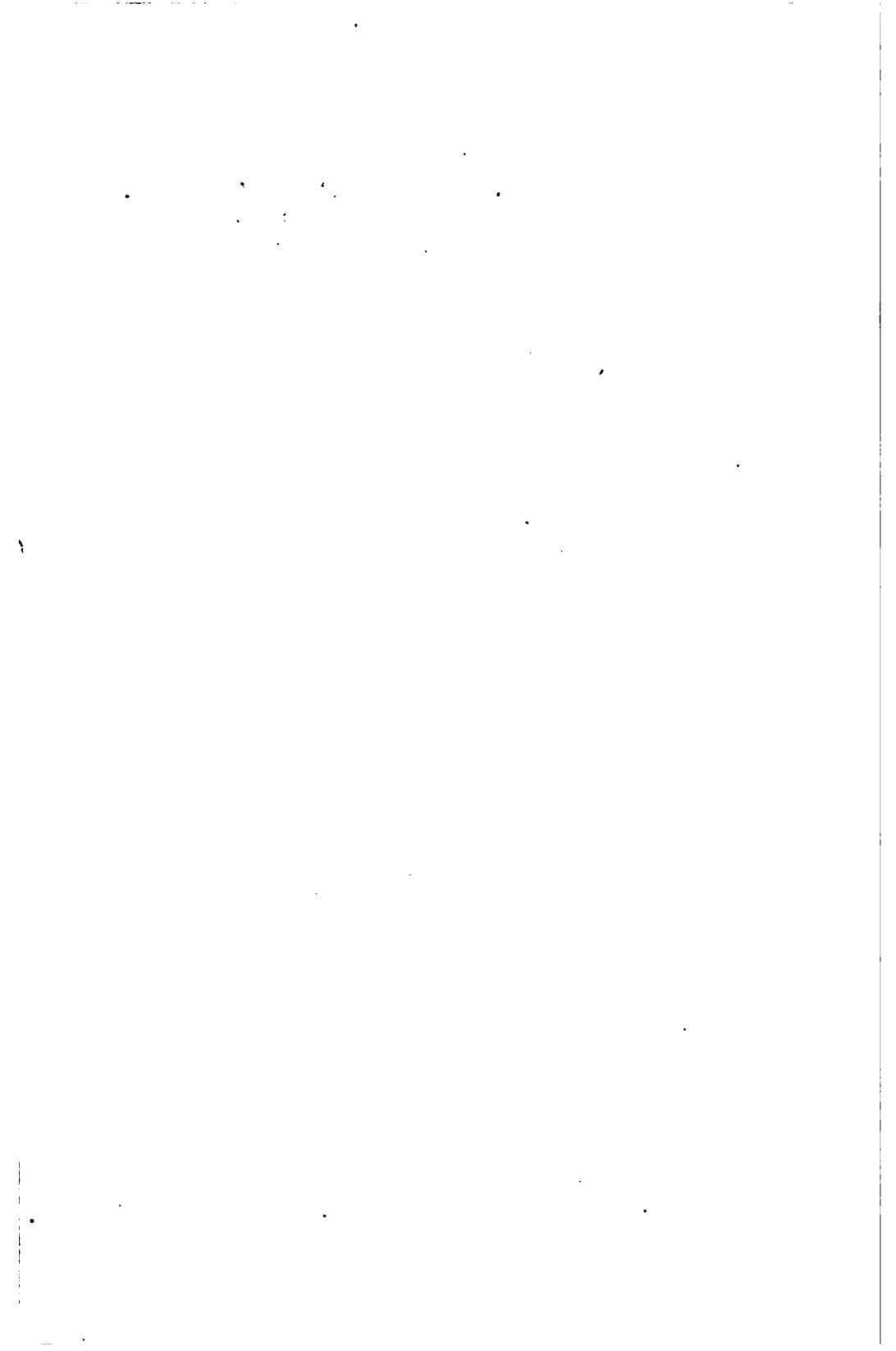
Liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede.

[141]





PERIODICAL

